

Lehrbuch  
der anorganischen  
Chemie

Von  
Karl A. Hofmann

Zweite Auflage



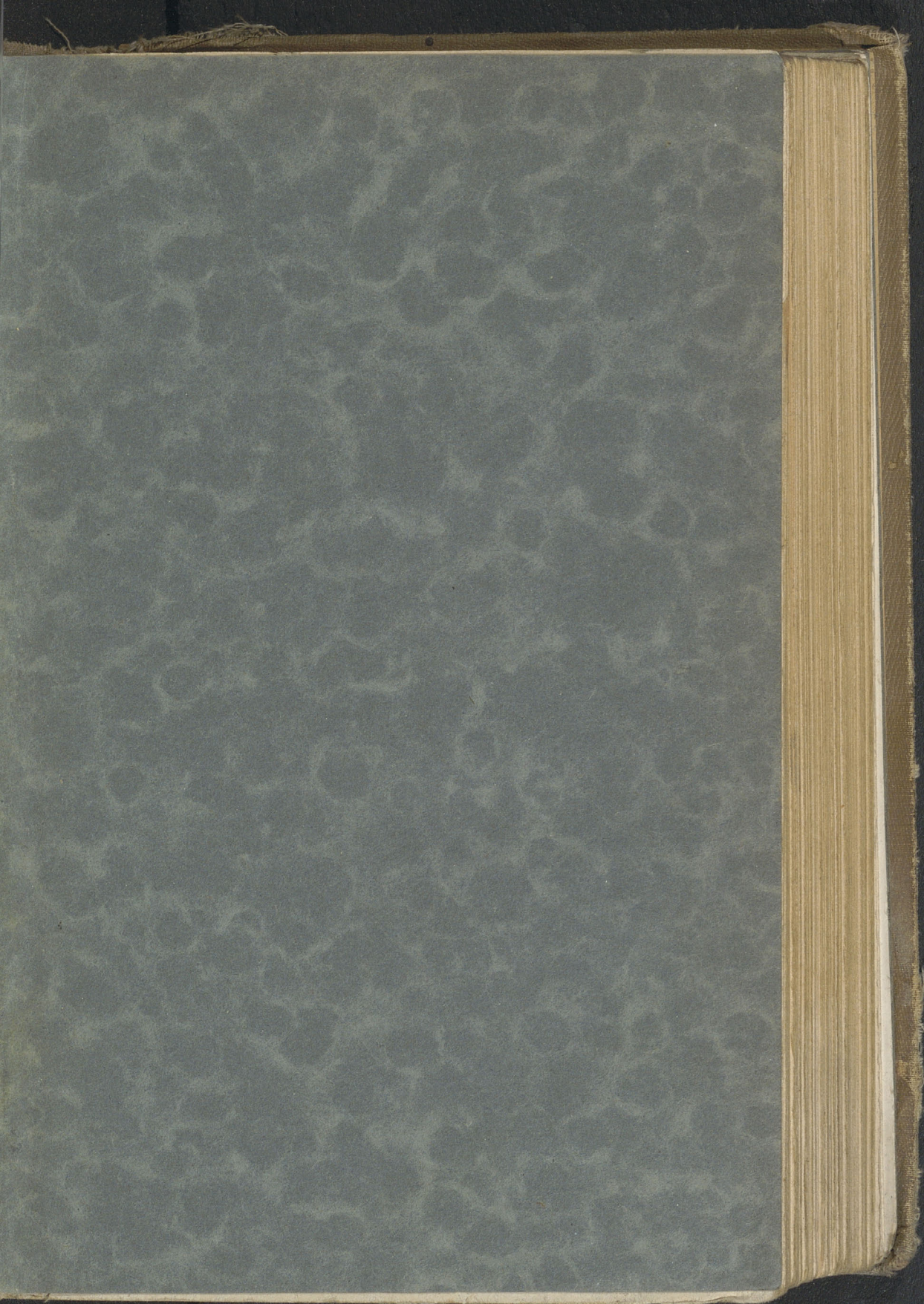
Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig



Uf 142<sup>2</sup>













Lehrbuch der  
Anorganischen Chemie

---







# Lehrbuch der Anorganischen Chemie

Von

**Dr. Karl A. Hofmann**

o. Professor u. Leiter des anorgan.-chemischen Laboratoriums der Techn. Hochschule Berlin  
Geh. Reg.-Rat und auswärtiges Mitglied der Bayerischen Akademie der Wissenschaften  
zu München

---

Zweite Auflage

Mit 122 Abbildungen und 7 farbigen Spektraltafeln



Braunschweig

Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn

1919

1920:635





2458

Uf 142 <sup>2</sup>/<sub>1</sub>

---

Alle Rechte,  
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright, 1919, by Friedr. Vieweg & Sohn,  
Braunschweig, Germany.

---





## Vorwort.

Die Bedeutung der Chemie als Grundlage der anderen Naturwissenschaften und ihre selbständige Stellung im heutigen praktischen Leben ist so offenkundig, daß von seiten der Unterrichtsverwaltungen, besonders in Deutschland, Österreich und der Schweiz, dem Chemieunterricht an den Hochschulen schon seit mehreren Jahrzehnten besondere Aufmerksamkeit zugewendet wird. An Universitäten und technischen Hochschulen sind gut ausgestattete Laboratorien errichtet worden, in denen Unterricht und wissenschaftliche Forschung zur gegenseitigen Förderung gemeinsam gepflegt werden. Diese segensreiche Verbindung verschafft den neuzeitlichen Hochschulen deutscher Sprache ihre auch im Ausland anerkannte überragende Bedeutung. Der Studierende der praktischen Fächer muß nicht sowohl zum Gelehrten als vielmehr zum selbständigen Arbeiter, zum Forscher erzogen werden, damit er in seinem Berufe die technische Industrie nicht nur auf ihrer zeitgemäßen Höhe erhalten kann, sondern sie zu fördern vermag zu höheren, immer vollkommneren Leistungen.

Hierfür ist es aber erforderlich, daß von Anfang an dem Studierenden der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie, Zeit und Gelegenheit geboten wird, richtig beobachten zu lernen. Er muß den Vorlesungen und den dort vorgeführten Experimenten sowie im Laboratorium den von ihm selbst ausgeführten Versuchen ungeteilte Aufmerksamkeit widmen können, unbekümmert durch die Sorge, daß ihm Einzelheiten des Wissens verloren gehen würden, wenn er sie nicht sogleich aufzeichnet. Diese letztere Arbeit dem Studierenden abzunehmen, ist die nächstliegende Aufgabe der Lehrbücher. In diesen müssen die Tatsachen in einer dem allgemeinen Gang des Unterrichtes entsprechenden Anordnung zu finden sein und mit ihnen der wissenschaftliche Zusammenhang derselben.

Auch der Hochschullehrer bedarf zu seiner Unterstützung eines geeigneten Lehrbuches, sowohl um sich selbst mit einzelnen, ihm aus eigener Erfahrung weniger bekannten Gebieten näher vertraut zu machen und die ihm zweckmäßig scheinenden Experimente ohne Zeitverlust auswählen zu können, als auch, und zwar ganz besonders, damit er seine Eigenart als Forscher um so freier



und unabhängiger im Vortrag und in den Übungen zum Ausdruck zu bringen vermag, je weniger er zu besorgen braucht, daß dieser und jener Wissensteil aus Mangel an Zeit unbesprochen bleibt.

In diesem Sinne ist das vorliegende Lehrbuch der anorganischen Chemie zunächst als Hilfsmittel für Lehrer und Schüler verfaßt worden.

Kürzere Lehrbücher, Einführungen in das Studium der Chemie, sowie Repetitorien sind neuerdings in erfreulicher Anzahl von namhaften Lehrern und Forschern verfaßt worden, so von Lothar Wöhler, Arthur Stähler, Holleman, Smith, Stavenhagen, und bieten eine reiche Auswahl neben den älteren Lehrbüchern von Karl Arnold, F. Krafft, V. v. Richter, Karl Seubert; doch macht sich zusehends das Bedürfnis nach einem ausführlicheren Werk geltend, wie die fortwährend steigende Nachfrage nach dem Lehrbuche der anorganischen Chemie von Hugo Erdmann zumal in den letzten Jahren gezeigt hat.

Dem Wunsch der Verlagsbuchhandlung Friedr. Vieweg & Sohn, nach dem Tode des Autors Erdmanns Lehrbuch neu zu bearbeiten, konnte leider nicht entsprochen werden, weil der gegenwärtige Stand der anorganischen Chemie eine viel stärkere Betonung der theoretisch-wissenschaftlichen Seite erfordert und zudem die Unterrichtserfahrung gezeigt hat, daß die Erkenntnis des Zusammenhanges der Tatsachen in anderer Weise als bisher, und zwar möglichst unmittelbar an die Beobachtungen angeschlossen werden muß, um dem Studierenden von Anfang an zu zeigen, daß die Chemie eine Erfahrungswissenschaft ist, deren Inhalt, Wert und Bedeutung nicht abhängt von den Vorstellungen, die man sich zeitweilig gebildet hat, sondern daß diese nur dazu dienen, um die ungeheure Fülle von Erscheinungen geordnet überblicken zu können.

Welchen Wert die Chemie auch für andere Kreise der Wissenschaft, der Technik und des Gewerbes hat, zeigt mit besonderer Deutlichkeit die Gegenwart, wo im Kampf um Sein oder Nichtsein die Völker der Erde alle wirtschaftlichen und technischen Hilfsmittel aufgeboten haben. Selbst dem Laien ist wenigstens oberflächlich zum Bewußtsein gelangt, was hierbei die Chemie zu leisten hat, und es erscheint wünschenswert und notwendig, chemische Kenntnisse auch außerhalb der Hochschulen zu verbreiten, was W. Ostwald und Lassar Cohn in ihren populär geschriebenen Werken schon angestrebt haben.

Um auch den fernerstehenden Kreisen einen Einblick in die Chemie zu ermöglichen, sind in dem vorliegenden neuen Lehrbuch



die einzelnen Kapitel, namentlich im ersten Teil, so geschrieben worden, daß sie jedermann verständlich sein dürften.

Die stärkere Betonung der praktischen Seite der Chemie neben der wissenschaftlichen Behandlung zwang im Interesse tunlichster Kürze zum Verzicht auf manche Teile, die sonst in Lehrbüchern der anorganischen Chemie zu finden sind. So mußte eine Besprechung der Kristallsysteme unterbleiben, desgleichen die Erläuterung der einfacheren physikalischen Vorgänge und Begriffe. In dieser Hinsicht kann aber mit Fug und Recht auf die Lehrbücher der Physik und Mineralogie verwiesen werden. Dagegen wurden die neuesten Errungenschaften der Physik, insbesondere die wichtigen Erfolge der physikalischen Chemie, an geeigneten Stellen eingeflochten, soweit dies für das tiefere Verständnis chemischer Vorgänge wichtig erschien. Das Vorkommen der Rohstoffe in der Natur fand besondere Berücksichtigung, um die wirtschaftliche Seite der Chemie beleuchten zu können. Die Zahl der Abbildungen wurde gegenüber dem Lehrbuch von Erdmann wesentlich vermindert, da namentlich die Beschreibung maschineller Anlagen doch nur ganz unvollständig hätte bleiben müssen und zudem hierüber zahlreiche technologische Einzelwerke in befriedigender Ausführlichkeit handeln.

Als Hilfsmittel dienten die Handbücher und Nachschlagewerke von Abegg und Gmelin-Kraut, sowie für das Vorkommen der Rohstoffe die von Dammer und Tietze herausgegebene Sammlung der nutzbaren Mineralien. Auch das Handbuch der präparativen Chemie von L. Vanino hat für genaue Angaben der Versuchsbedingungen wichtige Dienste geleistet.

Leider mußte auf nähere Literaturzitate verzichtet werden, um den Text möglichst übersichtlich zu gestalten und auch um Raum zu sparen. Um aber das Aufsuchen der neuesten Arbeiten besonders aus dem letzten Jahrzehnt zu erleichtern, sind die Namen der Autoren aufgeführt, unter denen im chemischen Zentralblatt sich die betreffende Literatur finden läßt.

Die Einteilungsweise des Stoffes ist im wesentlichen die bisher übliche altbewährte, nämlich in die Chemie der Nichtmetalle und in die Chemie der Metalle. Die einzelnen Elemente und Verbindungen werden in der Reihenfolge behandelt, wie sie dem Verständnis des Anfängers am besten entgegenkommen dürfte.

Charlottenburg, im Juni 1917.

Karl A. Hofmann.



## Vorwort zur zweiten Auflage.

Dank der freundlichen Aufnahme von seiten der Fachgenossen hat dieses Lehrbuch so überraschend schnellen Absatz gefunden, daß noch vor Ablauf eines Jahres seit dem Erscheinen im Buchhandel eine neue Auflage bearbeitet werden mußte.

Es wäre in dieser kurzen Zeit nicht möglich gewesen, nennenswerte Verbesserungen anzubringen, wenn nicht namhafte Männer der Wissenschaft und Technik bewährten Rat gegeben hätten, wofür an dieser Stelle besonderer Dank ausgedrückt werden soll.

Manche tatsächliche Angaben konnten verbessert oder ergänzt werden, viele geschichtliche Ableitungen werden auf Grund des mir von Herrn Dr. E. v. Lippmann zur Verfügung gestellten Materials dem neuesten Stand der Forschung entsprechend berichtigt und besonders die Namengebung nach den Anregungen von Prof. Dr. A. Stock einheitlicher gestaltet. Auch Umstellungen erwiesen sich zweckmäßig, wie z. B. die Einfügung des periodischen Systems in den Anfang des zweiten Teiles. Die Lehre vom osmotischen Druck und der elektrolytischen Dissoziation wie auch die wichtigsten Methoden der Dampfdichtebestimmung ließen sich der Besprechung des Wassers anschließen.

Als wesentlich neu konnten die Ergebnisse der physikalischen Forschung über den Bau der Atome nach den Modellen von Bohr und Debye aufgenommen werden, nachdem in den letzten Jahren die älteren Anschauungen von Rutherford auf Grund der Röntgenspektroskopie experimentell geprüft und zu einer umfassenden Theorie ausgebildet worden sind.

Die ziemlich ausführliche Behandlung der Schieß- und Sprengstoffe in einem besonderen Kapitel der ersten Auflage erschien manchen Fachgenossen befremdlich, weil darin ein Übergriff in die Sondergebiete der organischen Chemie und der chemischen Technologie erblickt werden konnte. In dieser Hinsicht ließ sich auch eine wesentliche Kürzung vornehmen, während die Behandlung der Salpeter-, Chlorat- und Ammonnitratgemische, sowie der mit flüssiger Luft hergestellten Sprengladungen nicht weiter beschränkt wurde. Es sind ja die rapid verlaufenden exothermen Vorgänge so fundamental wichtige, auffällige und in ihren Wirkungen bekannte Erscheinungen, daß ihre Erörterung an geeigneten



Beispielen nicht verschoben werden kann. Endlich zeigt dieses Gebiet mit besonderer Deutlichkeit, wie es der suchende und denkende Mensch fertig gebracht hat, auch die wildesten Naturkräfte seinem Willen zu unterwerfen.

Obwohl das Werk in erster Linie als Lehrbuch der anorganischen Experimentalchemie gelten soll, fanden theoretische Betrachtungen an geeigneten Stellen ausgiebige Berücksichtigung, weil insbesondere der Anfänger zusammenfassende Vorstellungen verlangt, um sich in der Fülle der Erscheinungen zurecht zu finden.

Immerhin wurde der Schwerpunkt nach wie vor auf möglichst anschauliche Beschreibung der Tatsachen gelegt und die Welt der Erscheinungen dem Reiche der Ideen vorangestellt. Der Anfänger soll sich bewußt werden, daß jede naturwissenschaftliche Erkenntnis nur auf der Beobachtung beruhen kann und daß er in erster Linie seine natürlichen Fähigkeiten zur nüchternen sinnlichen Betrachtung des Stoffes auszubilden hat.

Nach Umfang und Behandlungsweise verlangt dieses Buch freilich von dem Studierenden einen größeren Aufwand an Zeit und Nachdenken als die bisher gebräuchlichen Lehrbücher. Aber die neue Entwicklung der Wissenschaft und der Technik bedingen eine breitere Grundlage des Wissens und ein tieferes Verständnis der anorganischen Chemie als früher, um die großen Aufgaben der Gegenwart und der nächsten Zukunft bewältigen zu können. Dies ist auch erfreulicherweise von seiten der Hochschullehrer und der Studierenden ebenso anerkannt worden wie von den in der Technik arbeitenden Fachgenossen.

Zur Erleichterung des Studiums sind die grundlegenden Tatsachen und Erörterungen von den besonderen Einzelheiten durch verschiedenen Druck abgehoben. Die nicht unmittelbar zum Lehrstoff gehörigen neuesten Forschungsergebnisse sind am Schluß des Buches in besonderen Kapiteln zusammengefaßt, um dem vorgeschrittenen Leser das Verständnis für die neueste Literatur zu ermöglichen.

Bei der prüfenden Durchsicht des Tatsachenmaterials sowie bei der Zusammenstellung des ganzen Werkes hat mir Herr Dr. Erich Krause ausgezeichnete Dienste geleistet, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausdrücke.

Charlottenburg, im Mai 1919.

Karl A. Hofmann.







# Inhaltsübersicht.

	Seite
Vorwort . . . . .	III—VII

## Erster Teil.

<b>Einleitung</b> . . . . .	1— 13
Geschichtlicher Überblick . . . . .	1— 6
Vergleich der Chemie mit der Physik, chemische Forschungsweise . . . . .	6— 8
Die Elemente, Wesen der Materie . . . . .	8— 12
Einteilung der Chemie . . . . .	12, 13

## Zweiter Teil. Nichtmetalle . . . . . 14—372

<b>Sauerstoff</b> . . . . .	14— 31
Sauerstoff als Bestandteil der Luft, flüssige Luft . . . . .	14— 20
Darstellung reinen Sauerstoffs . . . . .	20, 21
Verbrennungserscheinungen im Sauerstoff . . . . .	21— 23
Langsame Oxydation . . . . .	23, 24
Erhaltung der wägbaren Materie bei der Verbrennung, nähere Definierung des Elementbegriffes, das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen . . . . .	24— 28
Die Lehre von den Atomen . . . . .	28— 31
<b>Wasserstoff</b> . . . . .	31— 77
Darstellung von Wasserstoff . . . . .	31— 34
Eigenschaften des Wasserstoffs, Verbrennung, Spektrum, Knallgas, Reduktionserscheinungen . . . . .	34— 42
Formel des Wassers, Avogadros Hypothese, Ableitung des Atomgewichts, Äquivalentgewicht, Valenz . . . . .	42— 47
Dampfdichte . . . . .	47— 50
Volum von einem Gasmol in Grammen, Loschmidtsche Zahl . . . . .	50
Molekularzustand, Katalyse, status nascendi . . . . .	51— 53
Wasser . . . . .	54— 70
Reinigung, Eigenschaften des Wassers, Dielektrizitätskonstante . . . . .	54— 57
Das Wasser als Lösungsmittel, Natur der Lösungen, osmotischer Druck, Ionenlehre . . . . .	58— 63
Eis, Kryohydrat, Eutektikum, Gefrierpunktserniedrigung, Prinzip des kleinsten Zwanges . . . . .	63— 65
Wasserdampf, Sättigungsdruck, kritische Temperatur . . . . .	65, 66
Phasenregel . . . . .	66, 67
Dissoziation des Wassers, Energie des Knallgases, Gaselement . . . . .	68— 70
Reaktionen und Nachweis des Wassers . . . . .	70
Wasserstoffperoxyd . . . . .	70— 77
Bildungsweisen, Darstellung, Eigenschaften, oxydierende und reduzierende Wirkungen . . . . .	70— 75



	Seite
Säurenatur des Wasserstoffperoxyds, Peroxyde, Autoxydation	75— 77
Strukturformel des Wasserstoffperoxyds . . . . .	77
<b>Ozon</b> . . . . .	77— 83
Vorkommen, Bildung und Darstellung von Ozon . . . . .	77— 80
Eigenschaften des Ozons, Ozonide, Struktur des Ozons . . . .	80— 83
<b>Stickstoff</b> . . . . .	83—138
Elementarer Stickstoff . . . . .	83— 87
Vorkommen, Darstellung . . . . .	83, 84
Flüssiger und fester Stickstoff, Eigenschaften des Stickstoffs, aktiver Stickstoff, Nitride . . . . .	85— 87
Verbindungen des Stickstoffs . . . . .	87—138
Ammoniak . . . . .	87—100
Vorkommen, Darstellung . . . . .	87, 88
Synthese und Formel von Ammoniak . . . . .	88— 91
Eigenschaften des Ammoniaks und Atomgewicht des Stick- stoffs . . . . .	91, 92
Lösung von Ammoniak in Wasser, alkalische Reaktion, Be- griff der Basen . . . . .	93— 97
Nachweis von Ammoniak . . . . .	97
Verbrennung von Ammoniak . . . . .	98—100
Salpetersäure . . . . .	100—107
Vorkommen der salpetersauren Salze in der Natur . . . . .	100, 101
Darstellung der Salpetersäure . . . . .	102, 103
Eigenschaften und Formel der Salpetersäure . . . . .	103—107
Begriff der Säuren, elektrolytische Dissoziation, Salzbildung in verdünnten Lösungen . . . . .	107—109
Salpetersäureanhydrid oder Stickstoffpentoxyd . . . . .	110
Stickoxydul . . . . .	110—112
Stickoxyd . . . . .	112—117
Darstellung, Eigenschaften . . . . .	112—115
Das Gleichgewicht $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2 NO$ , Prinzip des kleinsten Zwanges . . . . .	114, 115
Reaktionen des Stickoxyds . . . . .	115—117
Stickstoffssequioxyd . . . . .	117, 118
Salpetrige Säure . . . . .	118—121
Untersalpetrige Säure . . . . .	121, 122
Stickstoffdioxyd . . . . .	122—130
Darstellung und Verhalten von Stickdioxyd . . . . .	122—125
Darstellung der Salpetersäure aus Luft oder Ammoniak, Luftverbrennung im Lichtbogen . . . . .	125—130
Hydroxylamin . . . . .	130—132
Hydrazin . . . . .	132—134
Stickstoffwasserstoffsäure . . . . .	135—138
<b>Schwefel</b> . . . . .	138—177
Elementarer Schwefel . . . . .	138—143
Vorkommen, Gewinnung und Verwendung . . . . .	138—141
Modifikationen des Schwefels, kolloider Schwefel . . . . .	141—143
Verbindungen des Schwefels . . . . .	143—177
Schwefelwasserstoff . . . . .	143—145
Polyschwefelwasserstoff, Polysulfide . . . . .	146, 147
Schwefeldioxyd . . . . .	148—152
Schwefeltrioxyd . . . . .	152—156
Geschichtliches, Darstellung . . . . .	152, 153
Das Kontaktverfahren . . . . .	153—156



	Seite
Schwefelsäure . . . . .	156—164
Vorkommen . . . . .	156
Das Bleikammervverfahren . . . . .	156—161
Schwefelsäurehydrate, Prozentgehalt wässeriger Schwefel- säure . . . . .	160—162
Eigenschaften, Verwendung und Nachweis der Schwefelsäure	163, 164
Rauchende Schwefelsäure, Pyroschwefelsäure . . . . .	164
Nitrosylschwefelsäure . . . . .	164, 165
Schwefelperoxyd, Überschwefelsäure, Sulfopersäure	166
Schwefelsesquioxid, unterschweflige Säure, Sulfoxylsäure . . . . .	166—169
Thioschwefelsäure . . . . .	169, 170
Dithionsäure . . . . .	170, 171
Verbindungen von Schwefel mit Chlor, Fluor und Brom . . . . .	171—173
Schwefelstickstoff, Stickstoffpentasulfid . . . . .	173—175
Schwefelstickstoffsäuren . . . . .	175—177
Selen . . . . .	177—180
Elementares Selen, Vorkommen, Gewinnung, Modifikationen	177—179
Selenwasserstoff, Selendioxyd, Selensäure . . . . .	179, 180
Selenhalogenide . . . . .	180
Tellur . . . . .	180—183
Gruppe der Halogene.	
Chlor . . . . .	184—206
Elementares Chlor . . . . .	184—189
Vorkommen, Geschichtliches, Darstellung . . . . .	185, 186
Eigenschaften des Chlors, Chlorknallgas, Verwendung des Chlors . . . . .	186—189
Chlorwasserstoff . . . . .	189—194
Vorkommen, Darstellung von Chlorwasserstoff . . . . .	189, 190
Eigenschaften des Chlorwasserstoffs, Verteilungssatz, Henry- Daltonsches Gesetz . . . . .	190, 191
Reaktionen der Salzsäure . . . . .	191—193
Königswasser, Nitrosylchlorid . . . . .	193, 194
Chlorstickstoffverbindungen . . . . .	194, 195
Sauerstoffsäuren und Oxyde des Chlors . . . . .	195—206
Allgemeines über Chlor-Sauerstoffverbindungen, gekoppelte Reaktionen . . . . .	195, 196
Unterchlorige Säure, Hypochlorite . . . . .	196—198
Chlorsäure, Chlorate, Aktivierung von Chloraten durch Osmium . . . . .	198—201
Chlordioxyd, Chlorite . . . . .	201, 202
Überchlorsäure, Bau der Moleküle . . . . .	202—205
Oxoniumsalze . . . . .	205, 206
Nitrosylperchlorat . . . . .	206
Brom . . . . .	207—210
Elementares Brom . . . . .	207, 208
Bromwasserstoff . . . . .	208, 209
Sauerstoffsäuren des Broms . . . . .	210
Jod . . . . .	210—219
Elementares Jod . . . . .	210—214
Jodwasserstoff . . . . .	214—216



	Seite
Jodsauerstoffsäuren . . . . .	216—218
Jodstickstoff . . . . .	218, 219
<b>Fluor</b> . . . . .	219—224
Elementares Fluor . . . . .	219—221
Fluorwasserstoff, Fluoride, Verwendung der Fluorverbindungen . . . . .	221—224
<b>Phosphor</b> . . . . .	224—255
Elementarer Phosphor . . . . .	224—236
Vorkommen der Phosphate . . . . .	224, 225
Farbloser Phosphor, Darstellung, Eigenschaften, Nachweis . . . . .	225—231
Roter Phosphor . . . . .	231—234
Zündmittel . . . . .	234—236
Phosphorwasserstoffe . . . . .	236—239
Verbindungen von Phosphor mit den Halogenen . . . . .	239—243
Chemisches Gleichgewicht, Massenwirkungsgesetz . . . . .	241
Oxyde des Phosphors . . . . .	243—245
Säuren des Phosphors . . . . .	245—253
Orthophosphorsäure . . . . .	245, 246
Salzbildung der Phosphorsäure . . . . .	246—248
Pyrophosphorsäure, Metaphosphorsäuren, Metaphosphate . . . . .	248, 249
Unterphosphorsäure, phosphorige Säure, unterphosphorige Säure . . . . .	250—253
Sulfide des Phosphors . . . . .	253, 254
Phosphorstickstoffverbindungen . . . . .	254, 255
<b>Arsen</b> . . . . .	256—268
Elementares Arsen, Vorkommen, Darstellung, Modifikationen . . . . .	256—258
Oxyde des Arsens . . . . .	258—262
Arsenik, Vorkommen, Giftwirkung, Eigenschaften, Nachweis . . . . .	258—261
Arsenpentoxyd, Arsensäure . . . . .	261, 262
Sulfide des Arsens . . . . .	262—264
Verbindungen des Arsens mit den Halogenen . . . . .	265, 266
Arsenwasserstoff . . . . .	266—268
<b>Antimon</b> . . . . .	268—275
Elementares Antimon . . . . .	268—270
Oxyde des Antimons, Antimonoxysalze . . . . .	270—272
Verbindungen von Antimon mit den Halogenen . . . . .	272—274
Verbindungen von Antimon mit Schwefel . . . . .	274, 275
Antimonwasserstoff . . . . .	275
<b>Kohlenstoff</b> . . . . .	275—338
Elementarer Kohlenstoff . . . . .	275—291
Diamant . . . . .	276—279
Graphit . . . . .	279—282
Amorphe Kohlearten . . . . .	282—291
Koks, Holzkohle, Ruß . . . . .	282—287
Adsorptionen durch Holzkohle . . . . .	284—286
Chemische Eigenschaften der amorphen Kohle . . . . .	287
Mineralische Kohlen . . . . .	287—291
Kohlendioxyd . . . . .	291—300
Vorkommen der Kohlensäure, Kreislauf des Kohlenstoffs in der belebten Welt . . . . .	291, 292
Darstellung, Eigenschaften der Kohlensäure . . . . .	292, 293
Versuche mit fester Kohlensäure . . . . .	293, 294



	Seite
Energie der Bildung von Kohlendioxyd . . . . .	294—296
Chemische Eigenschaften, Säurenatur der Kohlensäure . . . . .	296—300
Kohlenstoffmonoxyd . . . . .	300—308
Darstellung, Generatorgas, Wassergas, Kraftgas . . . . .	300—303
Eigenschaften, Struktur und Reaktionen von Kohlenoxyd . . . . .	303—307
Verbrennung, Zerfall von Kohlenoxyd . . . . .	307, 308
Ameisensäure . . . . .	308—310
Oxalsäure . . . . .	310, 311
Blausäure . . . . .	311, 312
Cyan . . . . .	313, 314
Knallsäure . . . . .	314, 315
Cyansäure, Carbaminsäure, Rhodanwasserstoffsäure . . . . .	315, 316
Kohlensuboxyd . . . . .	316, 317
Schwefelkohlenstoff . . . . .	317—319
Kohlensubsulfid, -sulfür, -oxysulfid . . . . .	319, 320
Kohlewasserstoffe . . . . .	320—338
Methan und Chlorierungsprodukte . . . . .	320—323
Struktur der Kohle . . . . .	323—325
Höhere Kohlewasserstoffverbindungen . . . . .	325, 326
Äthylen . . . . .	326—328
Leuchtgasflamme, Gasbrenner, Gasöfen . . . . .	328—332
Carbide, Acetylen, Acetylde . . . . .	332—338
<b>Silicium</b> . . . . .	339—359
Elementares Silicium. Darstellung, Reaktionen . . . . .	339—341
Siliciumcarbid . . . . .	341—343
Siliciumdioxyd . . . . .	344—351
Quarz, Feuerstein, Opal, Kieselgur . . . . .	344—346
Quarzgut . . . . .	346, 347
Chemisches Verhalten des Siliciumdioxyds, Silicate . . . . .	347, 348
Wasserhaltiges Siliciumdioxyd, Sol und Gel . . . . .	348—351
Silicium und Schwefel, Silicium und Stickstoff . . . . .	351
Halogenverbindungen des Siliciums . . . . .	351—354
Kieselflußsäure . . . . .	354, 355
Siliciumwasserstoffe . . . . .	355—359
<b>Germanium</b> . . . . .	359—361
<b>Titanium</b> . . . . .	361—364
<b>Zirkonium</b> . . . . .	364—366
<b>Bor</b> . . . . .	366—372
Vorkommen des Bors, Darstellung und Eigenschaften elementaren Bors . . . . .	366—368
Borsäure, Borate, Perborate . . . . .	368—370
Verbindungen von Bor mit den Halogenen und anderen Nichtmetallen . . . . .	370, 371
Borwasserstoffverbindungen und Hypoborate . . . . .	371, 372
 <b>Dritter Teil. Metalle</b> . . . . .	 373—649
<b>Einleitung</b> . . . . .	373—388
Kennzeichen der Metalle und Unterschiede von den Nichtmetallen, Regel von Dulong und Petit . . . . .	373—376
Einatomigkeit der Metalle, Elektroaffinität, Natur der chemischen Kräfte . . . . .	376—378



	Seite
Faradaysches Gesetz, atomistische Auffassung der Elektrizität, Elektronen . . . . .	379—383
Elektrolytische Lösungstension, Normalpotentiale . . . . .	383—386
Einteilung der Metalle nach dem spezifischen Gewicht, Atomvolumen, Atomvolumina und Eigenschaften . . . . .	386—388
Das natürliche oder periodische System der Elemente . . . . .	388—393
Geschichte . . . . .	388, 389
Die periodische Anordnung der Elemente . . . . .	389—391
Die im natürlichen System zum Ausdruck kommenden Gesetzmäßigkeiten . . . . .	391, 392
Die praktische Bedeutung des periodischen Systems . . . . .	392, 393
 I. Gruppe: <b>Alkalimetalle</b> . . . . .	 394—443
Allgemeines . . . . .	394
<b>Kalium</b> . . . . .	395—416
Geschichtliches, Vorkommen und Gewinnung der Kalisalze . . . . .	395—398
Kaliummetall . . . . .	398, 399
Oxyde des Kaliums . . . . .	400
Kaliumhydroxyd . . . . .	400—404
Maßanalyse . . . . .	404—406
Kaliumchlorid . . . . .	407
Kaliumchlorat, -perchlorat . . . . .	407—410
Kaliumbromid, -jodid, -cyanid . . . . .	410—412
Kaliumcarbonat, -oxalat, Weinstein . . . . .	412—414
Kalisalpeter, Kaliumsulfat . . . . .	414—416
Ammoniumsalze . . . . .	416—420
<b>Natrium</b> . . . . .	420—438
Geschichtliches, Vorkommen . . . . .	420, 421
Natriummetall, Umkehr des Spektrums . . . . .	421—424
Natriumamid, Natriumperoxyd . . . . .	424—426
Ätznatron, Chlornatrium . . . . .	426—429
Massenwirkungsgesetz, Löslichkeitsprodukt, Aussalzen . . . . .	429, 430
Natriumhypochlorit, -chlorat . . . . .	430, 431
Soda, Sodaprozesse . . . . .	431—434
Natronsalpeter, Natriumphosphat, -sulfat . . . . .	434—436
Natriumthiosulfat, übersättigte Lösungen, Natriumsulfid u. -sulfid . . . . .	437, 438
<b>Rubidium</b> . . . . .	438, 439
<b>Cäsium</b> , Alkalipolyhalogenide . . . . .	439, 440
<b>Lithium</b> . . . . .	440—443
 II. Gruppe: <b>Erdalkalimetalle</b> . . . . .	 443—475
Allgemeines . . . . .	443
<b>Magnesium</b> . . . . .	443—451
Vorkommen, Magnesiummetall . . . . .	443—446
Verbindungen des Magnesiums . . . . .	447—451
<b>Calcium</b> . . . . .	451—467
Vorkommen des Calciums, Calciumcarbid, Calciummetall . . . . .	451—453
Calciumnitrid, -phosphid, -hydrid . . . . .	453, 454
Calciumoxyd, Kalkmörtel, Zemente, Ätzkalk . . . . .	454—457
Calciumchlorid, Chlorkalk, Calciumfluorid . . . . .	458—460
Gips, Calciumsulfid, -sulfid . . . . .	460—462
Leuchtmassen . . . . .	462, 463



	Seite
Calciumcarbonat, Härte des Wassers . . . . .	463, 464
Calciumnitrat, -phosphate, Superphosphat . . . . .	465
Calciumsilicate, Glas . . . . .	465—467
<b>Strontium</b> . . . . .	467—469
<b>Baryum</b> . . . . .	469—473
<b>Beryllium</b> . . . . .	473—475

### III. Gruppe: **Erdmetalle** . . . . . 475—504

<b>Aluminium</b> . . . . .	475—490
Vorkommen, Aluminiummetall . . . . .	475—479
Aluminiumnitrid, -carbid, Tonerde . . . . .	479—482
Aluminiumsulfat, Alaune . . . . .	482—484
Andere Aluminiumverbindungen . . . . .	484, 485
Aluminiumsilicate und Tonwaren . . . . .	485—488
Feuerfeste Materialien, Ultramarin, Zeolithe und Permutite . . . . .	488—490
Metalle der seltenen Erden, Allgemeines . . . . .	491, 492
<b>Thorium</b> . . . . .	493, 494
Bedeutung der Thorerde für die Glühlichtindustrie, Auerlicht . . . . .	495—497
<b>Cerium</b> . . . . .	497, 498

### Farblose, dreiwertige seltene Erden:

<b>Scandium, Yttrium, Lanthan, Gadolinium; Ytterbinerden</b> . . . . .	499, 500
Gefärbte seltene Erden, selektive Absorption . . . . .	500
<b>Neodym, Praseodym, Samarium, Europium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium</b> . . . . .	501—504
<b>Gallium, Indium, Thallium</b> . . . . .	504—507

### Schwermetalle aus der Gruppe der Erdalkalimetalle:

<b>Zink, Cadmium, Quecksilber</b> . . . . .	507—524
<b>Zink</b> . . . . .	508—512
<b>Cadmium</b> . . . . .	513
<b>Quecksilber</b> . . . . .	514—524
Quecksilbermetall . . . . .	514—516
Quecksilberoxyd . . . . .	516, 517
Mercurisalze . . . . .	517—522
Struktur der basischen Salze . . . . .	517, 518
Mercurisalze . . . . .	522—524

### Schwermetalle aus der Gruppe der Alkalimetalle:

<b>Kupfer, Silber und Gold</b> . . . . .	524—551
<b>Kupfer</b> . . . . .	524—535
Konstanten, Vorkommen, physiologische Bedeutung . . . . .	524, 525
Kulturgegeschichtliche Bedeutung des Kupfers . . . . .	525
Kupfermetall, Kupferlegierungen . . . . .	526—528
Cuprerverbindungen . . . . .	528—534
Cuproverbindungen . . . . .	534, 535
<b>Silber</b> . . . . .	536—544
Vorkommen und Gewinnung des Silbers . . . . .	536—538
Eigenschaften des Metalls, kolloides Silber . . . . .	538—540
Verbindungen des Silbers . . . . .	540—544



	Seite
<b>Gold</b> . . . . .	545—551
Vorkommen des Goldes . . . . .	545
Goldgewinnung und Goldscheidung . . . . .	545—547
Eigenschaften des Goldes, kolloides Gold . . . . .	547—549
Verbindungen des Goldes . . . . .	549—551
 IV. Gruppe: <b>Schwermetalle der Kohlenstoffgruppe</b> . . . . .	551—568
<b>Zinn</b> . . . . .	551—556
Vorkommen und Gewinnung des Zinns . . . . .	551, 552
Verwendung und chemisches Verhalten von Zinn . . . . .	553
Verbindungen des Zinns . . . . .	554—556
<b>Blei</b> . . . . .	556—565
Vorkommen und Gewinnung des Bleis . . . . .	556, 557
Eigenschaften des Metalls, Giftwirkungen . . . . .	557, 558
Verwendung von Blei, kolloides Blei . . . . .	558, 559
Verbindungen mit zweiwertigem Blei . . . . .	559—562
Verbindungen mit vierwertigem Blei . . . . .	562—565
<b>Wismut</b> . . . . .	565—568
 V. Gruppe: <b>Metalle der Erdsäuren</b> . . . . .	568—572
<b>Vanadin</b> . . . . .	568—570
<b>Niob</b> . . . . .	570, 571
<b>Tantal</b> . . . . .	571, 572
 VI. Gruppe: <b>Säurenbildende Metalle aus der sechsten Gruppe des periodischen Systems</b> . . . . .	572—591
<b>Chrom</b> . . . . .	572—580
Vorkommen, Verwendung, metallisches Chrom . . . . .	572—574
Chromverbindungen, Hydratisomerie, Chromosalze . . . . .	574—577
Verbindungen des sechswertigen Chroms . . . . .	577—580
Überchromsäuren . . . . .	580
<b>Molybdän</b> . . . . .	580—586
Komplexe Säuren . . . . .	582—585
<b>Wolfram</b> . . . . .	586—588
<b>Uran</b> . . . . .	588—591
 VII. Gruppe . . . . .	591—600
<b>Mangan</b> . . . . .	591—600
Vorkommen der Manganverbindungen, Darstellung des Metalls . . . . .	591, 592
Manganverbindungen . . . . .	593, 594
Manganverbindungen . . . . .	594, 595
Verbindungen mit vierwertigem Mangan . . . . .	595—597
Höhere Halogenverbindungen des Mangans . . . . .	597, 598
Mangansäure und Übermangansäure . . . . .	598—600
 VIII. Gruppe . . . . .	600—649
<b>Eisen</b> . . . . .	600—622
Vorkommen des Eisens . . . . .	601, 602
Darstellung und physikalische Eigenschaften des Eisens, Hochofenprozeß . . . . .	602—605



	Seite
Übersicht über die technisch wichtigsten Eisensorten, Bessemer-Prozeß, Thomas-Verfahren, Siemens-Martin-Verfahren, Eisenlegierungen, Rolle des Kohlenstoffs im Eisen . . . . .	605—609
Chemische Eigenschaften des Eisens . . . . .	609, 610
Eisenoxyde, Eisensulfide . . . . .	610—614
Eisensalze . . . . .	614—619
Berlinerblau, Turnbullsblau, Nitroprussidnatrium . . . . .	619—621
Eisencarbonyl, Stickoxydeisenverbindungen . . . . .	622
<b>Nickel</b> . . . . .	623—627
Vorkommen, Darstellung, Verwendung . . . . .	623, 624
Kohlenoxydnickel . . . . .	624, 625
Nickelsalze . . . . .	625—627
<b>Kobalt</b> . . . . .	627—635
Vorkommen, Gewinnung, Verwendung . . . . .	627, 628
Kobaltoxyde . . . . .	628, 629
Kobaltosalze . . . . .	629, 630
Kobaltisalze . . . . .	631, 632
Kobaltammine . . . . .	632, 633
Struktur der Kobaltammine, Haupt- und Nebenvalenzen, Koordinationszahl . . . . .	634, 635
<b>Platinmetalle</b> . . . . .	635—649
Allgemeines, Eigenschaften, Vorkommen, Produktion, Gewinnung und Reinigung der Platinmetalle . . . . .	635, 636
<b>Platin</b> . . . . .	636—642
Eigenschaften, Verwendung . . . . .	636—638
Katalytische Wirkungen des Platins . . . . .	638, 639
Platinverbindungen . . . . .	639—642
<b>Palladium</b> . . . . .	642—644
<b>Iridium</b> . . . . .	644, 645
<b>Rhodium</b> . . . . .	645, 646
<b>Osmium</b> . . . . .	646—648
<b>Ruthenium</b> . . . . .	648, 649
<b>Die Edelgase: Helium, Argon, Neon, Krypton, Xenon</b> . . . . .	649—653
<b>Vierter Teil. I. Schieß- und Sprengstoffe</b> . . . . .	654—672
<b>Schwarzpulver</b> . . . . .	654—659
Geschichte des Schwarzpulvers . . . . .	655
Herstellung und Wirkungsweise des Schwarzpulvers . . . . .	656—659
<b>Rauchschwaches Pulver, Schießbaumwolle, Sprengpulver</b> . . . . .	659—661
<b>Sprengstoffe</b> . . . . .	661—672
Allgemeines, Deflagration, Verpuffung, Explosion, Detonation . . . . .	661—663
Brisanz, Bleiblock nach Trauzl . . . . .	664, 665
Beständigkeit der Sprengstoffe, Initialzündung . . . . .	665, 666
Chlorat-, Perchlorat- und Ammonsalpetersprengstoffe, Sicherheitssprengstoffe . . . . .	666—668
Schießwolle, Nitroglycerin, Pikrinsäure, Trinitrotoluol . . . . .	668, 669
Sprengmischungen mit flüssiger Luft als Sauerstoffträger . . . . .	669—672



	Seite
<b>II. Neuere anorganisch-chemische Strukturlehre</b>	673—684
1. Haupt- und Nebenvalenzen . . . . .	673—676
2. Die Bedeutung der Koordinationszahl . . . . .	676, 677
3. Räumliche Deutung der Koordinationszahl . . . . .	677—681
4. Übereinstimmung der Struktur von Amminen, Hydraten und komplexen Säuren . . . . .	682—684
<b>III. Die Molekularstruktur der Kristalle</b> . .	684—688
<b>IV. Die radioaktiven Stoffe</b> . . . . .	688—700
Entdeckungsgeschichte, chemische Eigenschaften des Radiums	688, 689
Versuche mit Radium, Natur der Radiumstrahlen . . . . .	689—692
Zerfall der Radiumatome, Umwandlungsprodukte des Radiums, Isotopen . . . . .	692—697
Andere radioaktive Entwicklungsreihen, Mesothorium . . . . .	697, 698
Beständigkeit der Elemente . . . . .	698—700
<b>V. Der Bau der Atome und das Wesen der Materie</b> . .	700—709
Rutherfords Hypothese, Formel für die Serienspektren, Atom- modell nach Bohr . . . . .	700—703
Moseleys Gesetz und das neue System der Elemente . . . . .	703, 704
Die Ordnungszahl als Kernladungszahl und das Wesen der chemischen Bindung . . . . .	704—707
Atomgewichte, Isotopen, Wesen der Materie . . . . .	707—709
<b>VI. Verbreitung der Elemente außerhalb der Erdoberfläche</b> . .	710—715
Sachregister . . . . .	716—738
Namenregister . . . . .	739—744



## Erster Teil. <sup>1. Aufl.</sup>

# Einleitung.

**Geschichtlicher Überblick.** Die Naturwissenschaften beruhen auf der Beobachtung, die uns zunächst die Erscheinungen der Natur und weiterhin die Zusammenhänge zwischen diesen erkennen läßt. Nicht von geistigem Streben getrieben, auch nicht aus bloßer Neugierde hat seit uralter Zeit der Mensch die ihn umgebende Natur beobachtet, vielmehr zwangen ihn dazu Hunger und Kälte sowie Krankheiten und alle die Gefahren, die ihm von seiten der feindlichen Natur drohten, und je härter sich dieser Kampf ums Dasein gestaltete, desto mehr mußte der Mensch seine natürlichen Gaben entfalten und anstrengen, um nicht das Schicksal unzähliger Arten des tierischen Stammbaumes zu teilen, nämlich auszusterben oder von anderen Lebewesen zurückgedrängt zu werden.

Die ersten noch unsicheren Spuren menschenähnlicher Wesen finden wir in den Eolithen des Oligozän (älteres Tertiär) als Feuersteinscherben, die wohl zum Schlagen, Schaben und Schneiden dienen konnten, aber keine höhere Kunstfertigkeit voraussetzten. Solange die Ahnen des Menschengeschlechtes in dem milden Klima der Tertiärzeit lebten, fehlte der Zwang, die Hilfsmittel zu vervollkommen, die Natur bot freigebig Nahrung und Ruhestätte. Als aber gegen Ausgang dieser Erdperiode die gewaltigen Vergletscherungen in Europa, Asien, Amerika begannen, als die Eiszeit eintrat, da verschwand das Paradies der nördlichen Länder und die menschenähnlichen Geschöpfe mußten entweder nach tropischen Erdteilen flüchten, oder wo dies wegen der auch von Süden, von den Alpen und Pyrenäen ausgehenden Gletscher nicht möglich war, in den zwar vom ewigen Eis freien, aber von Schneestürmen durchtobten, in trübe, kalte Winternacht versunkenen Landstrichen sich behaupten. Dies war nur möglich mit der Hilfe des Feuers, der ersten und größten Erfindung des Menschen.

Dem vom Blitz gezündeten Waldbrand, vielleicht auch den gegen das Ende der Tertiärzeit allenthalben hervordringenden vulkanischen Feueressen, hatte der Mensch den Feuerbrand entnommen und für seine Zwecke dienstbar gemacht, und wenn ihm die sorglich gehütete Feuerstätte erlosch, so fand er durch Beobachtung Mittel und Wege, das Feuer zu erzeugen, sei es durch Reiben von hartem in weichem Holz oder durch Auffangen des Funkens aus Feuerstein und Eisenkies auf



trockenem Moos oder Baumschwamm. „Nur mit dem Feuer konnten sich die Urmenschen an den nebeltrüben, kalten und schneesturmreichen Rand des Eises wagen, wo ihnen zwar keine pflanzliche Nahrung, aber dafür eine unerschöpfliche, wunderbare Quelle von animalischer Kost geboten wurde. Durch sie befähigt, die Unbilden des Klimas zu ertragen, durch sie entzündet zu kühnem Handeln, erhob sich unter dem Einfluß von Eis und Feuer ein gewalttätiges, starkes Geschlecht aus den Banden tierischer Ahnen empor“ (aus Johannes Walther: Geschichte der Erde und des Lebens). So finden wir denn die ersten unzweifelhaften Spuren des feuerbesitzenden Menschen in der großen interglazialen Steppenzeit, und hier tritt uns der Mensch zuerst als Erfinder im naturwissenschaftlichen Sinne des Wortes entgegen.

Die Beobachtung des Feuers lehrte später den Menschen, das Kupfer zu schmelzen, die Bronze und das Eisen aus den Erzen zu gewinnen; die Beobachtung der Tier- und Pflanzenwelt lehrte ihn, Gifte und Farben herzustellen; aus den Veränderungen des Traubensaftes beim Aufbewahren gewann er berauschende Getränke und weiterhin den Essig zum Heilen der Wunden und zur Haltbarmachung der Speisen.

Nur zwangsweise teilen wir die Erscheinungen der Natur in das Gebiet des greifbar Stofflichen und Wägbaren, der Materie, und in das Gebiet der die örtlichen Verschiebungen, die inneren und äußeren Veränderungen der Materie bewirkenden Energie.

Wir können die Materie nicht wahrnehmen ohne die Energie des Lichtes, der Raumerfüllung, des Gewichtes oder der Wärme, und ebenso können wir die Energie nur an ihren Wirkungen auf die Materie der Umgebung und auf die unseres Körpers beobachten.

Dennoch hat es sich mit der Erweiterung der menschlichen Kenntnisse als zweckmäßig erwiesen, die Lehre von der Materie, die Chemie, abzusondern von der Lehre der Energie, der Physik, weil zum tieferen Eindringen in die Erscheinungen der Natur die Beobachtung entweder auf die Materie oder auf die treibenden Kräfte der Energie überwiegend und mit einer gewissen Einseitigkeit konzentriert werden muß.

Wie weit in frühgeschichtlicher Zeit die chemischen Kenntnisse der Kulturvölker gingen, wissen wir nur sehr unvollkommen. Jedenfalls kannten die Chaldäer und nach ihnen die Ägypter den gebrannten Kalk, den gebrannten Ton, die Kunst, Kupfer, Bronze, Eisen, Blei, auch Antimon aus den Erzen zu erschmelzen, den Indigo und den Krappfarbstoff aus den Pflanzen abzuscheiden. Mit Indigo kann man aber nur färben aus der auf einer Reduktion des Farbstoffs beruhenden Küpe, die damals und noch lange danach mittels eines Gärungsprozesses erzeugt wurde. Um mit dem Krappfarbstoff (dem Alizarin) rot färben zu können, muß man das Gewebe mit Alaun oder der Tonerde des Alaunbaumes beizen. Alles dieses setzt erhebliche Einzelkenntnisse schon voraus, desgleichen die Färberei mit dem indigoverwandten Farbstoff der Purpurschnecke. Mit Kochsalz und Alaun bewahrten die Ägypter die Leichname von Menschen und Tieren als Mumien vor der Fäulnis.



Auch die Kenntnis von Giften und Heilmitteln war vor mehr als vier Jahrtausenden hochentwickelt. Die Chaldäer kannten die Brechwirkungen des Antimonkelches, und die ägyptischen Priester wußten ihre Geheimnisse zu wahren durch Verabreichung eines Trankes des Schweigens, den sie aus bitteren Mandeln bereiteten und der, wie wir jetzt wissen, die Blausäure als wirksames Gift enthielt.

Heute noch wissen selbst die rohesten Naturvölker die Gifte der Strychnospflanzen, der Wolfsmilchgewächse, insonderheit des Upasbaumes (*Antiaris toxicaria*), mit Geschicklichkeit zu extrahieren und vor Zersetzung zu bewahren.

Leider sind Aufzeichnungen der ägyptischen Kenntnisse nicht erhalten geblieben, aber die Araber traten das Erbe der alten Priester des Nillandes an, des Landes „Chemi“<sup>1)</sup>, und nannten, unter Voraussetzung des Artikels al die ägyptische Kunst, Metalle aus Erzen zu gewinnen, Alchemie. Bald wandte sich das Streben in der Folgezeit immer mehr der Gewinnung des Goldes zu, und unterstützt durch die Beobachtung, daß man aus dem metallisch messinggelbglänzenden Eisenkies tatsächlich Gold darstellen konnte, glaubte man an die Möglichkeit, unedle Metalle in edle, insbesondere Kupfer oder Messing in Gold verwandeln zu können. Doch blieb ein Teil der arabischen Gelehrten, wie Geber im 8. Jahrhundert und Avicenna im 10. Jahrhundert, noch immer so weit auf dem Boden der Wirklichkeit, daß sie durch nüchterne Beobachtung wertvolle Entdeckungen machten, wie die Darstellung der Salpetersäure aus Salpeter, Alaun und Kupfervitriol, der Salzsäure aus Kochsalz und Eisenvitriol, der Schwefelsäure aus dem Eisenvitriol. Auch in Byzanz machte man eine hochwertige Erfindung, indem man etwa im 6. Jahrhundert, wohl auf Grund chinesischer Kenntnisse des Salpeters (Chinasalz genannt), Mischungen aus Salpeter, Schwefel und Kohle bereitete. Aus diesem ursprünglich nur als Brand- und Sprengmittel verwendeten Pulver entwickelte sich im 13. Jahrhundert das Schießpulver.

Ins Abenteuerliche wuchs die Alchemie und wurde zur schwarzen Kunst, als nach Unterdrückung und Vertreibung der Araber ihre Kenntnisse sich von Spanien aus in Europa ausbreiteten. Unter dem unheilvollen Einfluß mystisch-religiöser Vorstellungen wurde selbst der sonst klare Blick von hochbegabten Männern, wie Albertus Magnus, Basilius Valentinus, Roger Baco, Raymundus Lullus, getrübt, und man suchte nach der quinta essentia, die als Stein der Weisen, großes Elixir oder Magisterium (Meisterstück), unedle Metalle in Gold verwandeln sollte und als aurum potabile alle Krankheiten heilen, das Alter verzüngen, sowie endlich das Leben verlängern mußte. Hieraus

<sup>1)</sup> Chemi bedeutet soviel als schwarz, und wegen der schwarzen Erde im Gegensatz zum roten Wüstensand hieß Ägypten in der koptischen Sprache Chemi. Nach E. v. Lippmann bedeutete Chemi = das Schwarze bei den spätgriechischen Alchemisten das „schwarze Präparat“, in dem man Anfang und Ende der Verwandlungen suchte.



ergab sich als besondere Richtung die Iatrochemie (*ιατρος* = Arzt), die, um 1450 angeblich von Basilius Valentinus mit seinen Antimonpräparaten begründet, zunächst zwar ganz richtig die Lebensvorgänge als chemische, die Heilkunde als angewandte Chemie auffaßte und von berühmten Ärzten, wie Paracelsus (gestorben 1541), Libavius, Agricola, Glauber (1604—1668), Bacon von Verulam, vertreten wurde, aber gleich der schwarzen Kunst zu unmittelbar auf den praktischen Gewinn gerichtet war. Diese Forschungsweise war ja, abgesehen von den mystischen Formen und Vorstellungen, in die sie gekleidet war, die nächstliegende, natürlichste; denn von Anfang an strebte der Mensch nach chemischen Kenntnissen nur des materiellen Vorteiles wegen; aber je mehr die Oberfläche der Natur daraufhin abgesehen worden war, um so tiefer mußte man gehen, um die versteckt liegenden Schätze zu heben. Dies läßt sich aber mit Sicherheit nur dadurch erzwingen, daß man mit unbefangenen Blick Teil für Teil das zutage geförderte Material betrachtet, mustert, sichtet, ordnet, den Zusammenhang zwischen den einzelnen Teilen zu finden sucht und dann erst auf die praktische Verwertbarkeit der Beobachtungen Rücksicht nimmt; man muß, um über die oberflächlichen Funde hinauszukommen, voraussetzungslos, man muß wissenschaftlich forschen. Die wissenschaftliche Forschung ist die verfeinerte, vertiefte Kunst des Suchens.

Diese fehlte den Alchemisten; aber man tut ihnen Unrecht, wenn man sie als Abenteurer, Gaukler oder Betrüger ansieht. Die oben genannten Männer strebten nach Erkenntnis, und wir verdanken ihnen viele wichtige Entdeckungen, wie z. B. die des Wasserstoffs durch Paracelsus, der Kohlensäure durch Libavius und van Helmont, des Phosphors durch Brand (1674) sowie durch Kunckel (1678), der Leuchtsteine durch Vincentius Casciorolus (Anfang des 17. Jahrhunderts), der Antimonpräparate durch Basilius Valentinus (1460), der Wismutsalze durch Paracelsus, des Zinnchlorids durch Libavius (1605), sowie auch die meisten metallurgischen Prozesse schon von den Alchemisten aufgefunden wurden.

Sicherlich standen diese Männer der wahren chemischen Forschungsweise viel näher als die großen Philosophen des klassischen Altertums und ihre Anhänger in den späteren Zeiten des Mittelalters; denn sie gebrauchten ihre natürlichen Sinne und versanken nicht in abstrakte Spekulationen über die Teilbarkeit der Materie, wie Anaxagoras und Demokritos, über den Aufbau der Welt aus den vier Elementen Wasser, Feuer, Luft und Erde wie Aristoteles oder über das Wesen des metallischen Zustandes wie Plato.

Der Grund, weshalb die höchstentwickelten Kulturvölker des klassischen Altertums, die Griechen und Römer, an den Fortschritten der Chemie keinen tätigen Anteil nahmen, lag in dem geistigen Hochmut, der sich ganz unverhüllt in einem Satz Plutarchs ausspricht: „Wir brauchen zwar die Färber und Salbenköche, aber wir halten sie für



niedrige Handwerker“, wörtlich *βαναύσους*, die niedrigen Handwerker im Gegensatz zu den hochstehenden Vertretern der schönen Künste und Wissenschaften. Römer und Griechen überließen solch niedrige Arbeit den Sklaven, die eben nur die ihnen befohlene Arbeit verrichteten.

Erst unter dem Drange der Not wurde in Byzanz das griechische Feuer erfunden, um sich der von Norden anstürmenden Horden zu erwehren.

Bis über die Mitte des 19. Jahrhunderts hinaus machte sich dieser geistige Hochmut der klassisch gebildeten Menschen zum Schaden chemischer Forschung geltend und hielt viele Kräfte davon fern, und hätten nicht die drohenden Krankheiten oder der Hunger nach Gold die chemische Forschung aufrecht erhalten, so wäre nach dem Zusammenbruch der arabischen Kultur dieses Wissensgebiet von der Renaissance im Abendlande vollends unterdrückt worden.

Die wissenschaftliche Richtung der Chemie wurde von Boyle (1627—1691) eingeleitet, und die erste, zwar irrig, aber doch brauchbare Theorie entwickelte Stahl (1660—1734). Diese Phlogistontheorie (vom griechischen Wort *φλογιστός* = verbrannt) geht zurück auf Plato, der das Rosten für eine Ausscheidung hielt. Allgemein nahm man an, daß beim Rosten (Verkalken) sowie beim Verbrennen das Phlogiston entweiche, und man nannte die Produkte dephlogistierte Stoffe. Um aus ihnen wieder die ursprünglichen Substanzen, wie die Metalle, herzustellen, mußte man ihnen Phlogiston wieder zuführen, was mit phlogistierter Luft (Wasserstoff) oder mit der phlogistonreichen Kohle gelang, die dabei ihrerseits in dephlogistierte Luft (Kohlensäure) überging. Viele wertvolle Untersuchungen über Metalle, Mineralien, Phosphorsäure, über die Gase usw. verdanken wir den Anhängern der Phlogistontheorie, insbesondere Marggraf, Priestley, Scheele, Cavendish, Bergmann und Black.

Als man die Gewichte der verbrauchten Stoffe mit denen der Verbrennungsprodukte verglich, fand man freilich, daß letztere mehr wogen als erstere, wonach also das Phlogiston beim Entweichen das Gewicht erhöhen mußte. Aber man half sich über diese Tatsachen hinweg mit der Annahme, das Phlogiston besitze ein negatives Gewicht. Erst Lavoisier (geboren 1743, hingerichtet im Schreckensjahr 1794) zog aus diesen Beobachtungen den nächstliegenden richtigen Schluß, daß bei der Verbrennung wie bei der Verkalkung (dem Rosten) nicht ein Stoff mit negativem Gewicht entweiche, sondern daß dabei ein Stoff mit positivem Gewicht hinzukomme, und zwar aus der umgebenden Luft. Diesen Stoff nannte er Oxygène, Säurebildner, woher wir die Bezeichnung Sauerstoff haben, weil manche Produkte der Verbrennung Säurenatur besitzen, und er wies 1774 in einem besonderen, den Arbeiten von Priestley entnommenen Versuch nach (siehe bei Sauerstoff), daß das Quecksilberoxyd so viel wiegt, als das verbrauchte Quecksilber und der verbrauchte Sauerstoff zusammen wiegen. Diesem Beispiel folgten zwar bald viele andere, aber obwohl Klaproth die neue Sauerstoff-



theorie eifrig vertrat, gelangte sie doch erst zu Anfang des 19. Jahrhunderts zu unbestrittener Herrschaft.

Um diese Zeit (1808—1827) begründete Dalton die Atomtheorie, die im Verein mit der Lehre von den Gasmolekülen, wie sie Avogadro 1811 entwickelte, den Grund legte zu unseren heutigen Anschauungen von der Struktur der Materie. Die dadurch ermöglichte gewaltige Entwicklung der Chemie im 19. und 20. Jahrhundert an dieser Stelle zu schildern, ist nicht nötig; denn der ganze folgende Inhalt dieses Buches wird diese Errungenschaften im einzelnen behandeln, soweit sie nicht in das Spezialgebiet der organischen Chemie gehören.

Ehe wir aber zu den Einzelbesprechungen übergehen, müssen wir noch die besondere Arbeitsweise der wissenschaftlichen chemischen Forschung etwas näher beleuchten.

**Vergleich der Chemie mit der Physik. Chemische Forschungsweise.** Das Arbeitsgebiet der Physik ist verhältnismäßig einfach und leichter übersichtlich als das der Chemie; denn wir können die treibenden Kräfte, soweit sie die Materie nur äußerlich beeinflussen, auf die wenigen Erscheinungsformen der Energie, nämlich auf die mechanische Energie der Bewegung und der Gravitation, auf die Energie der Wärme, der Elektrizität und die strahlende Energie zurückführen, während die den inneren stofflichen Umsatz der Materie bewirkenden Kräfte als chemische Energie zunächst in das Gebiet der Chemie gehören.

Betrachten wir nun die uns umgebende Materie, so ergibt sich schon auf den ersten Blick hin eine ungeheure, verwirrende Zahl von verschiedenen Erscheinungsformen, was dem an mathematisch einfaches Denken gewöhnten Anfänger besonders störend auffällt.

Die erste Aufgabe der Chemie besteht nun darin, dieses Wirrsal von Stoffen zu sondern und zu sichten, d. h. aus den Gemischen die einheitlichen Bestandteile, die Individuen, abzutrennen, zu isolieren und dann ihr Verhalten kennen zu lernen.

Unter Individuum, d. h. einem im chemischen Sinne einheitlichen Stoff, versteht man solche Erscheinungsformen der Materie, die zunächst das Licht durchaus gleichmäßig beeinflussen, so daß auch unter dem Mikroskop keine verschiedenartigen Teile nachzuweisen sind. Weiterhin müssen sie eine wenn auch beschränkte Widerstandsfähigkeit gegen die trennenden Einflüsse der anderen Energieformen, wie insbesondere der mechanischen Energie, besitzen, sie dürfen durch Schütteln oder unter dem Einfluß der Schwerkraft, auch der anziehenden Wirkung des Magneten nicht zerlegt werden. Verreibt man z. B. 56 Tle. Eisenpulver mit 32 Tln. Schwefelblumen so gut als möglich, so kann man doch unter dem Mikroskop die einzelnen Stoffe nebeneinander noch erkennen, bei längerem schwachen Schütteln tritt teilweise Entmischung ein und mit dem Magneten kann man die Eisenteilchen herausziehen. Erhitzt man aber diese Mischung, so geht sie unter Erglühen in eine



einheitliche Substanz, in das Schwefeleisen über, in dem man weder unter dem Mikroskop die Bestandteile nachweisen kann, noch auch durch Schütteln oder mit dem Magneten eine Trennung erreicht.

Vielfach zeigen einheitliche Stoffe auch gegen die Wärme ein scharf bestimmtes Verhalten, indem sie bei einer ganz bestimmten Temperatur schmelzen und weiterhin einen nur von der Temperatur, nicht aber von der Schnelligkeit des Erhitzens oder von dem der Substanz gebotenen Raum abhängigen Dampfdruck zeigen; so daß sie beim Sieden durchaus gleichmäßig vom ersten zum letzten Tropfen überdestillieren. Sind diese beiden Kriterien: scharfer Schmelzpunkt und Siedepunkt, erfüllt, so darf man mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Einheitlichkeit der betreffenden Substanz schließen, nicht aber aus dem Mangel dieser Kennzeichen ohne weiteres folgern, daß ein Gemenge vorliegt; denn es gibt viele einheitliche Stoffe, die beim Schmelzen oder Verdampfen chemisch zersetzt werden.

Als einfachste bekannteste Beispiele mögen destilliertes Wasser, auch Regenwasser, einerseits und bloß mechanisch filtriertes Meerwasser andererseits dienen. Beide erscheinen unter dem Mikroskop einheitlich, und auch die Schwerkraft bewirkt beim ruhigen Stehenlassen keine Trennung in verschiedenartige Stoffe, ebensowenig kann man durch Zentrifugieren eine solche erreichen.

Während aber das destillierte und das Regenwasser bei 0° vom ersten zum letzten Tropfen gefriert, sobald dazu durch einen Eissplitter der Anstoß gegeben ist, sinkt der Gefrierpunkt des Meerwassers tiefer und tiefer, je mehr Eis sich schon abgeschieden hat, und beim Destillieren geht ersteres unter einem bestimmten Druck bei einer ganz bestimmten Temperatur vom ersten bis zum letzten Tropfen über, während der Siedepunkt des Meerwassers in dem Maße steigt, als die Destillation fortschreitet. Schließlich bleibt aus dem Meerwasser ein vom Wasser selbst verschiedener Rückstand, der aus den Salzen des Meeres, zumal aus Kochsalz, besteht.

Auch gegen Lösungsmittel zeigen einheitliche Stoffe oftmals ein charakteristisches Verhalten, indem sie durch teilweise Auflösung nicht zerlegt werden. Wird z. B. reines Chlornatrium mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge Wasser geschüttelt, der Rückstand getrocknet und das Filtrat eingedampft, so erweisen sich beide Teile, nämlich der nicht in Lösung gegangene und der daraus wieder abgeschiedene, völlig gleichartig. Ist aber dem Kochsalz, wie es häufig vorkommt, Chlormagnesium beigemischt, so kann man dieses durch wenig kaltes Wasser ausziehen und gewinnt aus der Lösung ein bitter schmeckendes Salz, das sich vom Kochsalz auch noch dadurch unterscheidet, daß es nach dem Eindampfen zur Trockne an feuchter Luft wieder zerfließt.

Wenn man aus dem einheitlichen Verhalten eines Stoffes gegen teilweise Auflösung mit großer Wahrscheinlichkeit auf das Vorliegen eines chemischen Individuums schließen darf, so ist das entgegengesetzte



Verhalten doch nicht als ein Beweis dagegen anzunehmen, da viele Stoffe, wie z. B. das Wismutnitrat, durch Wasser weitgehend chemisch zersetzt werden. Es ist deshalb bisweilen schwer zu unterscheiden, ob man ein Gemenge oder einen einheitlichen Stoff in Händen hat, und nirgends zeigt sich die Kunst und die zuverlässige Kritik des Chemikers deutlicher als gegenüber dieser Aufgabe.

Glücklicherweise kommt nun aber die Natur selbst dem Streben des Chemikers, zu sondern und zu sichten, in weitgehendem Maße entgegen, indem sie selbst aus dem Wirrsal der ursprünglichen Gemenge einheitliche Stoffe abtrennt mittels der ordnenden Kristallisationskraft. Gelingt es, eine Substanz aus einem Schmelzfluß, einer Lösung oder aus dem Dampfzustand in optisch einheitlichen Kristallen darzustellen, dann darf man diese mit weitgehender Sicherheit als chemisch einheitlich bezeichnen, weil Kristalle Fremdstoffe aus ihrem Gefüge in der Regel ausschließen. Diese Sicherheit wächst, wenn man findet, daß auch nach wiederholtem teilweisen Kristallisieren die optischen Eigenschaften und zumal der Schmelzpunkt sich nicht verändern, so daß die zuerst erscheinenden Kriställchen mit den später auftretenden übereinstimmen.

Aber die optische Untersuchung von Kristallen erfordert Übung, und es ist nachdrücklichst darauf hinzuweisen, daß das Studium der Kristallographie zur Ausbildung des Chemikers unbedingt notwendig ist.

Die Natur hat aber noch weiterhin die Aufgabe des Chemikers erleichtert, indem sie ihm die Mehrzahl der praktisch wichtigsten Stoffe in fertig kristallisierter Form darbot, meist in so vollendeter Ausbildung, daß wir sie im Laboratorium nicht erreichen können.

Diese natürlich kristallisierten einheitlichen Stoffe bilden die Mehrzahl der Mineralien. An diesen Vorbildern hat der Mensch die erste wichtigste Aufgabe der wissenschaftlichen Chemie, die des Sonderns und Sichtens, klar erkennen müssen, und die Lehre von den Mineralien, die Mineralogie, bildete die solide Grundlage, auf der die Chemiker des 18. und 19. Jahrhunderts ihre Wissenschaft begründeten. Dies ist auch heute noch beim Studium der Chemie, zumal der anorganischen Chemie, zu beachten, auch ganz abgesehen davon, daß man schon aus rein praktischen Gründen stets und immer wieder auf das Vorkommen der Ausgangsmaterialien in der Natur zurückkommen muß.

**Zerlegung chemisch einheitlicher Stoffe: Elemente.** Unterwirft man die chemischen Individuen energischen Einwirkungen physikalischer oder chemischer Natur, so lassen sich die meisten in noch einfachere Bestandteile zerlegen, bis man an Haltepunkte gelangt, wo eine weitere Trennung bis jetzt nicht mehr möglich ist. Diese einfachsten, nicht mehr zerlegbaren Stoffe nennt man Elemente, nach dem lateinischen Wort *elementum*, der Ur- oder Grundstoff.



Im Hinblick auf das Vorkommen von analytisch nicht trennbaren Elementen mit verschiedenem Atomgewicht, den Isotopen (siehe bei radioaktiven Stoffen), definiert neuerdings K. Fajans den Elementbegriff folgenderweise:

Ein Element ist ein Stoff, der durch kein physikalisches oder chemisches Mittel in einfachere Bestandteile zerlegt und nicht als ein Gemisch anderer Stoffe erkannt wurde.

Schon Aristoteles teilte die Natur in Elemente ein: Feuer, Wasser, Luft und Erde, aber diese Einteilung ist durchaus oberflächlich; denn das Feuer ist ein Vorgang, kein Stoff, und das Wasser ist zwar ein chemisches Individuum, aber wir können dasselbe durch verschiedene energische Einwirkungen noch zerlegen. Die Luft ist, wie sich bald zeigen wird, ein Gemenge, und die Erde ist, wie der erste Blick zeigt, aus den allerverschiedenartigsten Stoffen zusammengesetzt.

Wir kennen gegenwärtig 83 Elemente und wissen neuerdings auf Grund der Röntgenspektren, daß noch etwa zwei neue, bisher unbekannte, existieren können.

In der folgenden Tabelle (S. 10) sind die bereits bekannten aufgezählt mit ihren Atomgewichten, deren Bedeutung erst später klargelegt werden soll.

**Verbreitung der Elemente.** Die Zahl von annähernd 85 Elementen läßt erkennen, daß die Grundlage, auf der sich die Erscheinungsformen des Stoffes aufbauen, selbst schon von komplizierter Art ist, doch kommt diesen Elementen praktisch und wissenschaftlich keine gleichmäßig wichtige Bedeutung zu. Sehr anschaulich hat dies F. W. Clarke in seinen Erörterungen über die relative Häufigkeit der Elemente dargestellt, bei welchen er annimmt, daß die Zusammensetzung der festen Erdkruste bis zu einer Tiefe von 16 km unter dem Seespiegel dieselbe sei, welche wir an der Oberfläche und den bisher erforschten Tiefen kennen. Das mittlere spezifische Gewicht dieser Kruste läßt sich zu 2,50 annehmen. Bei Hinzurechnung des Meeres und der Atmosphäre erweist sich diese äußere Erdschicht als zur Hälfte aus Sauerstoff und zu einem Viertel aus Silicium bestehend, während die übrigen 25 Proz. durch die sonstigen auf der Erde vorkommenden Elemente gebildet werden. Davon fallen 7,30 Proz. auf Aluminium, 5,10 Proz. auf Eisen, 3,50 Proz. auf Calcium, 2,50 Proz. auf Magnesium, während Natrium und Kalium zu je 2,20 Proz. vertreten sind. Gerade diejenigen Elemente aber, die sich der menschlichen Wahrnehmung am meisten aufdrängen, weil ihre Verbindungen unter dem Antrieb des Sonnenlichtes und der Sonnenwärme auf rastloser Wanderschaft begriffen sind, treten quantitativ zurück. So findet sich der Wasserstoff mit nur 0,94 Proz., der Kohlenstoff mit 0,21 Proz., der Phosphor mit 0,09 Proz., der Stickstoff mit 0,02 Proz. aufgeführt. Das Material, welches die Meere bildet, und dasjenige, woraus die Lebewesen sich aufbauen, bildet nur einen kleinen Bruchteil der Masse einer 16 km starken Erdrinde, und da es,



*Internationale Atomgewichte.*

Ag	Silber . . . . .	107,88	N	Stickstoff . . . . .	14,01
Al	Aluminium . . . . .	27,1	Na	Natrium . . . . .	23,00
Ar	Argon . . . . .	39,88	Nb	Niobium . . . . .	93,5
As	Arsen . . . . .	74,96	Nd	Neodym . . . . .	144,3
Au	Gold . . . . .	197,2	Ne	Neon . . . . .	20,2
B	Bor . . . . .	11,0	Ni	Nickel . . . . .	58,68
Ba	Baryum . . . . .	137,37	Nt	Niton . . . . .	222,4
Be	Beryllium . . . . .	9,1	O	Sauerstoff . . . . .	16,00
Bi	Wismut . . . . .	208,0	Os	Osmium . . . . .	190,9
Br	Brom . . . . .	79,92	P	Phosphor . . . . .	31,04
C	Kohlenstoff . . . . .	12,005	Pb	Blei . . . . .	207,20
Ca	Calcium . . . . .	40,07	Pd	Palladium . . . . .	106,7
Cd	Cadmium . . . . .	112,40	Pr	Praseodym . . . . .	140,9
Ce	Cerium . . . . .	140,25	Pt	Platin . . . . .	195,2
Cl	Chlor . . . . .	35,46	Ra	Radium . . . . .	226,0
Co	Kobalt . . . . .	58,97	Rb	Rubidium . . . . .	85,45
Cr	Chrom . . . . .	52,0	Rh	Rhodium . . . . .	102,9
Cs	Cäsium . . . . .	132,81	Ru	Ruthenium . . . . .	101,7
Cu	Kupfer . . . . .	63,57	S	Schwefel . . . . .	32,06
Dy	Dysprosium . . . . .	162,5	Sb	Antimon . . . . .	120,2
Er	Erbium . . . . .	167,7	Sc	Scandium . . . . .	44,1
Eu	Europium . . . . .	152,0	Se	Selen . . . . .	79,2
F	Fluor . . . . .	19,0	Si	Silicium . . . . .	28,3
Fe	Eisen . . . . .	55,84	Sm	Samarium . . . . .	150,4
Ga	Gallium . . . . .	69,9	Sn	Zinn . . . . .	118,7
Gd	Gadolinium . . . . .	157,3	Sr	Strontium . . . . .	87,63
Ge	Germanium . . . . .	72,5	Ta	Tantal . . . . .	181,5
H	Wasserstoff . . . . .	1,008	Tb	Terbium . . . . .	159,2
He	Helium . . . . .	4,00	Te	Tellur . . . . .	127,5
Hg	Quecksilber . . . . .	200,6	Th	Thor . . . . .	232,4
Ho	Holmium . . . . .	163,5	Ti	Titan . . . . .	48,1
In	Indium . . . . .	114,8	Tl	Thallium . . . . .	204,0
Ir	Iridium . . . . .	193,1	Tn	Thulium . . . . .	168,5
J	Jod . . . . .	126,92	U	Uran . . . . .	238,2
K	Kalium . . . . .	39,10	V	Vanadium . . . . .	51,0
Kr	Krypton . . . . .	82,92	W	Wolfram . . . . .	184,0
La	Lanthan . . . . .	139,0	X	Xenon . . . . .	130,2
Li	Lithium . . . . .	6,94	Y	Yttrium . . . . .	88,7
Lu	Lutetium . . . . .	175,00	Yb	Ytterbium . . . . .	173,5
Mg	Magnesium . . . . .	24,32	Zn	Zink . . . . .	65,37
Mn	Mangan . . . . .	54,93	Zr	Zirkonium . . . . .	90,6
Mo	Molybdän . . . . .	96,0			

Anmerkung. Wegen des vielfachen Gebrauches, den man von den Atomgewichten bei chemischen Rechnungen zu machen hat, sei bemerkt, daß diese Tabelle einzeln zu beziehen ist von R. Friedländer, Berlin NW 6, Karlstraße 11.



soweit die Tiefbohrung dies ergeben hat, in größerer Tiefe nicht oder doch fast nicht mehr angetroffen wird, so erscheint seine Menge gegenüber der Masse des ganzen Erdballs als eine verschwindend geringe. Selbst der Chlorgehalt der Erdkruste berechnet sich zu nur 0,15 Proz., und doch würde allein das im Ozean gelöste Kochsalz im isolierten Zustande den Raum sämtlicher Kontinente über dem Meeresspiegel mit all ihren Bergriesen und Gebirgszügen einnehmen.

Weil nun das mittlere spezifische Gewicht der diesen Berechnungen zugrunde gelegten Erdkruste nur zu 2,50 anzunehmen ist, das spezifische Gewicht des gesamten Erdballes aber zu 5,58 ermittelt wurde, so folgt, daß die spezifisch leichteren Elemente sich an der Oberfläche angesammelt haben, während die tieferen Schichten der Erde bis hinab zum Mittelpunkt überwiegend aus den schweren Elementen bestehen. Als solche kommen in Betracht die Schwermetalle und unter diesen besonders das Eisen, das ja auch den Hauptbestandteil vieler Meteoriten bildet, die wir als Bruchstücke zertrümmerter Weltkörper ansehen.

**Wesen der Materie.** Nach den bei dem periodischen System zu besprechenden Beziehungen zwischen den Atomgewichten und den Eigenschaften der Elemente ist es sehr wahrscheinlich, daß diese in einem genetischen Zusammenhange zueinander stehen und aus viel einfacheren Urelementen aufgebaut sind. Wie die Erscheinungen der Radioaktivität zeigen werden, ist eines dieser Urelemente das Elektron, nämlich der Träger der negativen Elektrizität in den Kathodenstrahlen, wie wir sie in Röntgenröhren auftreten sehen. Entzieht man diese Elektronen einem Metall, was z. B. bei der Auflösung in Säuren in weitgehendem Maße stattfindet, dann bleibt ein positiv geladener Rest, und es scheint, daß die positive Elektrizität als weiterer Bestandteil der Elemente anzunehmen ist. Aber obgleich die physikalische Forschung in der neuesten Zeit auf Grund der Röntgenspektren tief in den Bau der Atome eingedrungen ist (siehe am Schluß dieses Buches die Atommodelle von Bohr und Debye), so bleibt doch vorerst noch das innerste Wesen der Materie von demselben geheimnisvollen Schleier bedeckt, der auch die Elektrizität, zumal die positive, und den Weltäther unserem geistigen Auge verhüllt.

Wie bei den Naturwissenschaften überhaupt, ist auch bei der Chemie die unterste Grundlage, auf der sich die Erscheinungen der sichtbaren Welt aufbauen, noch verborgen, und man kann nicht, von wenigen selbstverständlichen Voraussetzungen ausgehend, so wie es in der Mathematik geschieht, das Lehrgebäude der Chemie aufrichten. Die chemische Forschung und der chemische Unterricht müssen von der dem Blick zunächstliegenden Oberfläche aus allmählich in die Tiefe dringen, und je weiter diese Bohrarbeit fortschreitet, um so mehr Zusammenhänge zwischen dem zutage geförderten Material lassen sich aufdecken. Weil dieses realer Art ist und in Gestalt von Tatsachen unvergänglichen Wert besitzt, können spätere Funde diese nicht mehr



ändern, sondern uns nur veranlassen, die Beziehungen zwischen den Tatsachen anders zu gestalten, unsere Vorstellungen, Hypothesen und Theorien umzuformen.

Wenn wir zu der Annahme gezwungen werden, daß die Materie aus nichts anderem denn aus positiver und negativer Elektrizität oder aus Wirbelbewegungen des Weltäthers besteht, dann müssen wir zwar unsere Gedanken über das Wesen der Materie einer solchen neuen Erkenntnis anpassen, unsere durch das Experiment errungenen Erfahrungen aber bleiben hiervon unberührt, und die gewaltige Arbeit der Forscher seit Lavoisier bleibt in ihrer ganzen Geltung fortbestehen, ebenso wie die Forschungsergebnisse der Phlogistiker und der Alchemisten, obwohl diese sich ganz falsche Vorstellungen gebildet hatten.

Die Chemie ist eine Erfahrungswissenschaft, nicht eine Geisteswissenschaft, und der Anfänger macht sich beim Beginn seiner chemischen Studien selbst unnötige Schwierigkeiten, indem er meint, man müsse chemische Vorgänge und Erscheinungen nach Art mathematischer Ableitungen behandeln und verstehen. Wer Chemie studieren will, muß, wie der Mensch der uralten Zeiten, zunächst nur beobachten, und das, was er mit seinen Sinnen wahrgenommen hat, seinem Gedächtnis einprägen. Erst dann, wenn einige Eindrücke aus der Beobachtung haften geblieben sind, können die Beziehungen zwischen den Tatsachen verfolgt werden.

**Einteilung der Chemie.** Die praktische Arbeit des Chemikers erstreckt sich zunächst, wie wir oben gesehen haben, auf die Isolierung der Individuen aus den bisweilen sehr komplizierten Gemischen der Natur und weiterhin auf die Zerlegung dieser Stoffe in die Grundstoffe, die Elemente. Diese Tätigkeit, die Materie zu trennen und ihre Bestandteile nachzuweisen, ist die Aufgabe der analytischen Chemie (von *ἀναλύειν* auflösen, auftrennen). Man hat vielfach die Chemie kurzweg als Scheidekunst bezeichnet, doch mit Unrecht; denn dies ist nur ein Teil der Chemie und nicht das Ganze.

Wie die Natur aus den Elementen die unzähligen Erscheinungsformen aufbaut, so kann auch der Mensch die Elemente miteinander zu einfachen und weiterhin zu komplizierten Gebilden vereinigen, und dies ist die zweite Aufgabe, nämlich die der synthetischen Chemie (von *σύνθεσις* Zusammensetzung, -stellung, -fügung). Die gewaltige Entwicklung der technischen Chemie, zumal in Deutschland, beruht zumeist auf den Leistungen der Forschung in diesem Gebiete.

Wenn nun durch die vereinte Arbeit der analytischen und synthetischen Chemie der stoffliche Zusammenhang und die Eigenschaften der materiellen Erscheinungsformen, wenn uns ihre Qualitäten bekannt sind, dann kann man die Beziehungen zwischen diesen Qualitäten vielfach mathematisch behandeln, ähnlich wie dies in der Physik fast allgemein möglich ist. Aber man muß sich stets vergegenwärtigen, daß die Mathematik eine Gedankenmühle ist, die nur klar definierte Begriffe



verarbeiten kann und nur quantitative Beziehungen zwischen vorher schon erkannten Qualitäten auswerten läßt. Der mathematischen Behandlung der Chemie muß deshalb die qualitative Kenntnis der Materie vorausgehen, man kann die Mathematik erst dann anwenden, wenn man die Experimentalchemie in ihren wesentlichsten Teilen beherrscht.

Diese mathematische quantitative Verwertung des experimentellen Materials bildet einen Teil der physikalischen Chemie. Diese bringt den Verlauf chemischer Vorgänge in zahlenmäßige Beziehungen zu den Konzentrationen der Stoffe und zu den äußeren Bedingungen der Temperatur und des Druckes. Sie lehrt uns ferner die Gesetze, nach denen wir mit Hilfe der Wärme und der Elektrizität stoffliche Veränderungen bewirken können, sie knüpft die eine Zeitlang nur losen Beziehungen zwischen Physik und Chemie neuerdings mit wachsendem Erfolg enger und bildet eine wesentliche Ergänzung der Experimentalchemie, insbesondere der anorganischen.

Aber auch diese kann der Physik nicht entraten, und es muß nachdrücklich darauf hingewiesen werden, daß von Anfang an das Studium der Physik mit dem der Chemie gleichen Schritt halten soll.

In dem vorliegenden Lehrbuch wird der Wert physikalischer Kenntnisse zum Verständnis der chemischen Vorgänge deutlich genug hervortreten. Da gegenwärtig auf allen Gymnasien und Mittelschulen die Elemente der Physik gelehrt werden, ist es überflüssig, diese hier zu wiederholen, und der Leser wird in den einzelnen Fällen auf die betreffenden Lehrbücher zurückgreifen können. Weil dagegen die Chemie an den genannten Anstalten vielfach nur nebenbei behandelt wird, soll hier kein diesbezügliches Wissen vorausgesetzt werden. Dies ist auch um deswillen geboten, weil im Unterschiede zu den anderen Naturwissenschaften die Anfangsgründe der Chemie dem Lernenden die meisten Schwierigkeiten bereiten.

---



## Zweiter Teil.

In den bisher bewährten Lehrbüchern der Chemie werden die Elemente eingeteilt in Metalle und Nichtmetalle und auch hier soll dieses Prinzip beibehalten werden, weil die Unterrichtserfahrung lehrt, daß sich die Chemie der Nichtmetalle in einfacherer Weise von Anfang an entwickeln läßt als die der Metalle, deren Verbindungen die Kenntnis der Nichtmetalle voraussetzen.

In den extremen Fällen ist es leicht, diese beiden Klassen von Elementen zu unterscheiden; doch finden sich mannigfache Übergänge, wie ja auch sonst die Natur nicht unvermittelt schafft.

Eine scharfe Definition des Begriffes eines Nichtmetalles kann erst bei der Besprechung der Metalle gegeben werden, weil das Fehlen der metallischen Eigenschaften erst nach Kenntnis dieser letzteren verständlich ist; doch sei allgemein vorangestellt, daß die Nichtmetalle im Gegensatz zu den Metallen die negative Elektrizität bevorzugen, sie nehmen zumeist negative elektrische Ladungen auf.

## Nichtmetalle.

### I. Gruppe:

#### **Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff.**

**Sauerstoff**, Zeichen **O**, Atomgewicht = 16,0,

Schmelzpunkt  $-218^{\circ}$  und Siedepunkt  $-183,0$ , kritische Temperatur  $-119^{\circ}$ , kritischer Druck = 50 Atmosphären, spezifisches Gewicht des flüssigen Sauerstoffs beim Siedepunkt 1,13. Gewicht eines Liters des gasförmigen Sauerstoffs bei  $0^{\circ}$  und 760 mm Druck = 1,429 g.

**Sauerstoff als Bestandteil der Luft.** Wie schon in der Einleitung mitgeteilt wurde, ist der Sauerstoff auf der Erdoberfläche dem Gewichte nach mit 50 Proz. vertreten und übertrifft somit alle anderen Elemente hinsichtlich der Menge seines Vorkommens. Aber weitaus die Hauptmasse des Sauerstoffs ist festgebunden im Wasser und in den Gesteinen, so daß nur ein kleiner Bruchteil im freien Zustande sich findet, und



zwar in der Luft, die dem Volumen nach 20,8 Proz., dem Gewichte nach 23 Proz. davon enthält.

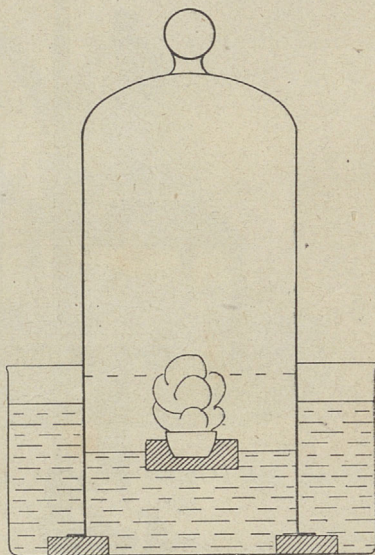
Daß die Luft im chemischen Sinne nicht einheitlich ist, sondern ein Gemenge darstellt, ergibt sich aus ihrem Verhalten gegen brennbare Stoffe.

Läßt man z. B. ein Stück Schwefel oder Phosphor unter einer durch Wasser nach außen abgesperrten Glasglocke brennen, wie dies die Fig. 1 deutlich macht, so verlöschen diese Stoffe nach kurzer Zeit, obwohl noch  $\frac{4}{5}$  des anfänglichen Gasvolumens übrig bleiben, sobald die entwickelte Wärme entwichen ist und die anfängliche Temperatur sich wieder eingestellt hat. Wir schließen daraus, daß nur  $\frac{1}{5}$  der Luft sich an der Verbrennung beteiligt hat, und weil das Sperrwasser sauer schmeckt und gegen blauen Lackmus die den Säuren eigene Rotfärbung bewirkt, nennen wir diesen Bestandteil der Luft Sauerstoff. Um den Prozentgehalt der Luft an Sauerstoff genauer zu ermitteln, läßt man diesen bei gewöhnlicher Temperatur auf Phosphor unter Wasser, auf alkalische Pyrogallollösung oder auf Kupfer wirken, das sich unter einer ammoniakalischen Kupfersalzlösung befindet. Hierzu dient am besten die von Hempel angegebene Apparatur (Fig. 2).

Die Pipette *ki* ist mit der alkalischen Pyrogallollösung zunächst vollkommen gefüllt, während die Bürette *ba* zuerst so viel Luft über Wasser abgesperrt enthält, daß beim Senken der Lauf- röhre *a* bis zum gleichen Niveau des Wassers in beiden Röhren die Luft in *b* genau 100 ccm Raum einnimmt. Dann öffnet man den Quetschhahn bei *d* und treibt das Gas durch *E* über die Pyrogallollösung. Nach 15 bis 20 Minuten saugt man zurück und mißt wieder bei gleichem Niveau des Wassers in *a* und *b* das Volumen des Gasrestes. Dieser wird zu 79,2 ccm gefunden, der Unterschied von  $100 - 79,2 = 20,8$  entspricht dem verbrauchten Sauerstoff.

Den Gasrückstand, der im ersten Falle sich nicht an der Verbrennung, im zweiten sich nicht an der Wirkung auf Pyrogallol beteiligt, nennt man Stickstoff, weil eine Flamme darin erstickt und weil auch Tiere in diesem Gase allmählich ersticken.

Fig. 1.

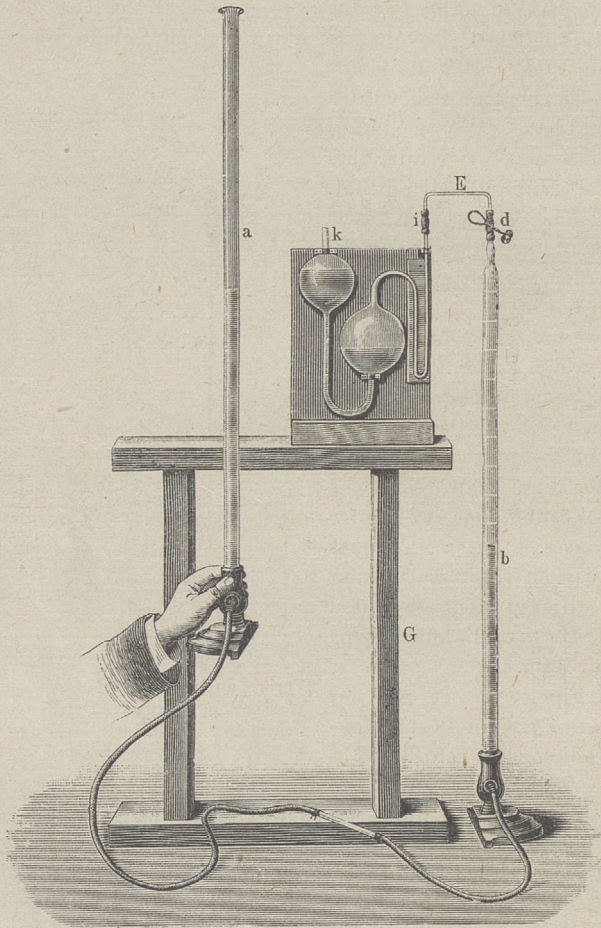


Verbrennung von Phosphor in Luft, die über Wasser abgesperrt ist. Der Phosphor befindet sich in dem durch einen Korkring schwimmend erhaltenen kleinen Tiegel.



Wie in der Einleitung schon besprochen wurde, hat zuerst Lavoisier die Vorgänge der Verbrennung und des Rostens richtig verstanden und nachgewiesen, daß diese auf der Wirkung eines Bestandteiles der Luft, den er Oxygène = Säurebildner nannte, mit der verbrennenden Substanz bzw. dem rostenden Metall beruhen.

Fig. 2.

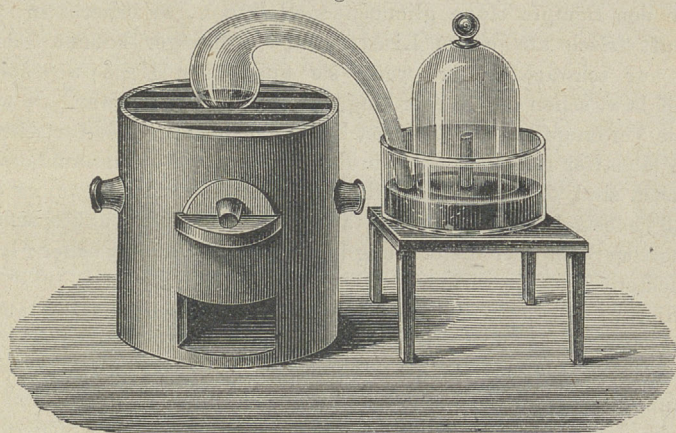


Er bediente sich im Jahre 1774 hierzu der nebenan ersichtlichen Versuchsanordnung. Unter der Glasglocke (Fig. 3) befand sich über Quecksilber abgespernte Luft, die in Verbindung stand mit der Luft in der Retorte. Diese enthielt zudem metallisches Quecksilber. Nachdem dieses auf dem Kohleofen mehrere Tage lang nahe am Sieden erhalten worden war, zeigte sich auf dem Quecksilber der Retorte roter „Queck-



silberkalk“<sup>1)</sup> und nach dem Abkühlen ergab sich eine beträchtliche Abnahme des Luftvolumens. Als dann die Retorte stärker erhitzt wurde, verschwand der rote „Quecksilberkalk“ und nach raschem Abkühlen war die Volumverminderung wieder ausgeglichen, das ursprüngliche Volumen wieder hergestellt. Daraus ergab sich, daß bei der „Verkalkung“ des Quecksilbers ebenso viel aus der Luft aufgenommen wird, als bei der Wiederbildung des Metalles aus seinem Kalk von diesem abgegeben wird, daß demnach das Verkalken oder Rosten in der Vereinigung des Metalles mit einem Teile der Luft besteht, im Gegensatz

Fig. 3.



zu der damals gültigen Anschauung, nach der beim Rosten ein Stoff, Phlogiston genannt, aus dem Metall entweichen sollte.

Da, wie schon Priestley gefunden hatte, aus dem roten Quecksilberrost bei starkem Erhitzen ein Gas entwich, das die Verbrennungserscheinungen viel lebhafter unterhielt als die Luft selbst, schloß Lavoisier weiter, daß der den Rost erzeugende Teil der Luft auch die Verbrennung bewirke. Wegen der sauren Reaktion mancher Verbrennungsprodukte nannte er diesen Teil Oxygène, d. h. Säurebildner, und den trägen Luftrückstand, der weder die Verbrennung noch die Atmung unterhalten konnte, Azote, zu deutsch Stickstoff. Die Verbindungen des Sauerstoffs nennt man allgemein Oxyde.

Streng genommen darf man aus den vorstehenden Versuchen nur folgern, daß die Luft Sauerstoff und Stickstoff enthält, nicht aber, daß diese darin als bloßes Gemisch vorliegen. Die Luft könnte auch eine Verbindung dieser beiden Elemente sein, wie wir solche später beim Stickstoff in größerer Zahl kennen lernen werden, und die bisher gemachten Beobachtungen wären dann so zu deuten, daß

<sup>1)</sup> Unter Metallkalken verstand man damals den Rost, nach unserer jetzigen Kenntnis das Oxyd des betreffenden Metalles





durch die beteiligten Stoffe, nämlich den Phosphor, die alkalische Pyrogallollösung oder das Quecksilber, unter Sauerstoffverbrauch diese Verbindung, Luft genannt, zersetzt wird.

**Versuche mit flüssiger Luft.** Mit der gegenwärtig fast allenthalben in den Laboratorien zu beschaffenden flüssigen Luft läßt sich aber beweisen, daß auch ohne die Einwirkung chemischer Vorgänge durch einfache Destillation sich der Sauerstoff von den übrigen Bestandteilen der Luft trennt.

Gießt man flüssige Luft in ein Becherglas und hält in die entweichenden Dämpfe einen glimmenden Holzspan, so erlischt er, wenn die Luft frisch aus einem Lindeschen Verflüssiger kommt, oder er glüht nur schwach weiter, wenn sie aus einem Hampsonapparat stammt bzw. schon einige Zeit lang aufbewahrt worden war. Je weiter nun die Verdampfung der flüssigen Luft in dem Becherglas fortschreitet, um so lebhafter glüht der Span in dem Dampf, und wenn annähernd  $\frac{2}{3}$  entwichen sind, dann geht das Glühen in flammende Verbrennung über, so daß jedesmal, wenn man den auch nur an einem Punkte schwach glimmenden Span über die Öffnung hält, dieser sofort mit heller Flamme aufleuchtet.

Hieraus müssen wir schließen, daß beim freiwilligen Verdampfen der flüssigen Luft zuerst überwiegend der Stickstoff entweicht und der Sauerstoff sich im Rückstand anreichert. Eine solche freiwillige Trennung zweier Stoffe ohne Anwendung höherer Temperaturen und ohne die Einwirkung eines dritten Stoffes (der glimmende Span wurde absichtlich nicht in die flüssige Luft, sondern nur in den aus dieser schon entwichenen Dampf gebracht, so daß er nicht auf die flüssige Luft wirken konnte) schließt das Vorhandensein bindender Kräfte zwischen diesen beiden Stoffen aus und läßt uns die flüssige Luft lediglich als ein physikalisches Gemenge, als eine Lösung von flüssigem Sauerstoff in flüssigem Stickstoff erscheinen.

Zum selben Ergebnis gelangen wir durch Beobachtung des Siedepunktes der flüssigen Luft. Man bringt diese möglichst frisch in einen Stehkolben aus Jenaer Glas und hält nahe der Flüssigkeit in den austretenden Dampf ein Pentanthermometer. Dieses zeigt zunächst  $-195^{\circ}$ , doch bald steigt die Temperatur und erreicht schließlich, wenn fast alles verdampft ist,  $-183,5^{\circ}$ . Wäre die Luft eine Verbindung, so müßte sie, weil bei der sehr niedrigen Temperatur eine Zersetzung ausgeschlossen erscheint, einen konstanten Siedepunkt zeigen. Aus dem eben beobachteten entgegengesetzten Verhalten schließen wir auf ein Gemisch.

Das gleiche ergibt sich aus dem folgenden Versuch: Gießt man in ein Becherglas von 1 Liter Inhalt zu 500 ccm Wasser reichlich flüssige Luft, so siedet diese lebhaft auf, weil ihr das um etwa  $200^{\circ}$  wärmere Wasser viel Wärme zum Verdampfen zuführt. Diese siedende Schicht flüssiger Luft schwimmt oben auf, sie ist also leichter als das Wasser,



und zwar etwa im Verhältnis von 0,9 zu 1. Allmählich aber lösen sich dicke Tropfen nach unten ab und sinken im Wasser unter, wenn sie auch durch die lebhaftere Verdampfung vorübergehend immer wieder nach oben gerissen werden. Die flüssige Luft wird also allmählich schwerer als das Wasser, ihr spezifisches Gewicht nimmt während der Verdampfung zu, d. h. sie wird entmischt, sie ist ein Gemenge. Dabei beobachtet man, daß der flüssig gebliebene Rest immer deutlicher eine bläuliche Farbe annimmt, wodurch die Entmischung der Luft auch schon äußerlich sich kenntlich macht. Diese bläuliche Farbe kommt dem Sauerstoff zu im Unterschied von dem farblosen Stickstoff. Mit dem Spektralapparat findet man in dem durch flüssigen Sauerstoff hindurchgedrungenen Licht vier Absorptionsstreifen, von denen die stärksten im Orange und Gelb liegen.

Die Trennung von Stickstoff und Sauerstoff auf Grund der verschiedenen Flüchtigkeit (Stickstoff siedet bei  $-195,7^{\circ}$  unter Normaldruck; Sauerstoff bei  $-183^{\circ}$ ) wird in der Technik durchgeführt, um größere Mengen Sauerstoff billig darstellen zu können. Man erreicht ohne große Verluste eine Konzentration von 90 bis 95 Proz. Sauerstoff.

Die Vorführung der flüssigen Luft zu Anfang einer Experimentalvorlesung über anorganische Chemie empfiehlt sich auch noch aus dem Grunde, weil hieran gezeigt werden kann, daß Stoffe, die wie der Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur Gase sind, bei entsprechend niedriger Temperatur als Flüssigkeiten auftreten. Ferner kann man die Wirkung tiefer Temperaturen auf sonst als Flüssigkeiten bekannte Stoffe bei dieser Gelegenheit vorführen, um den Übergang der drei Aggregatzustände der Materie Gas — Flüssigkeit — fester Körper zu erläutern.

Übergießt man Quecksilber mit flüssiger Luft, so erstarrt es alsbald zu silberähnlichem kristallinen Metall. Bringt man Äther in einem Reagenzglas in flüssige Luft, so erstarrt er schnell zu harten, farblosen Kristallen; Alkohol dagegen wird zunehmend dickflüssiger und zäher als Sirup, die Oberfläche sinkt infolge der Zusammenziehung muldenförmig ein; allmählich wird die Masse spröde und hart wie Glas, bekommt auch vielfache Risse und Sprünge, bleibt aber amorph. Hält man eine Blume in flüssige Luft, so gefriert das Wasser in den Pflanzenzellen augenblicklich und das Gewebe wird dadurch so spröde, daß es durch leichten Stoß zu Pulver zerstäubt wird. Ein kleinerer Apfel, den man einige Minuten lang unter flüssige Luft getaucht hat, zerspringt in Splitter, wenn man ihn auf den Boden fallen läßt. Ein weicher elastischer Gummischlauch wird in flüssiger Luft glashart, klingt beim Anschlagen an Glas und läßt sich mit dem Hammer zerschlagen. Ein Bleiglockchen gibt nach 10 Minuten langem Verweilen in flüssiger Luft beim Anschlagen mit einem Glasstab einen hellen Ton, als ob es aus reinem Silber bestände.

Die beiden letzterwähnten Versuche zeigen, wie durch die tiefe Temperatur die Elastizität des Materials verändert wird. Taucht man

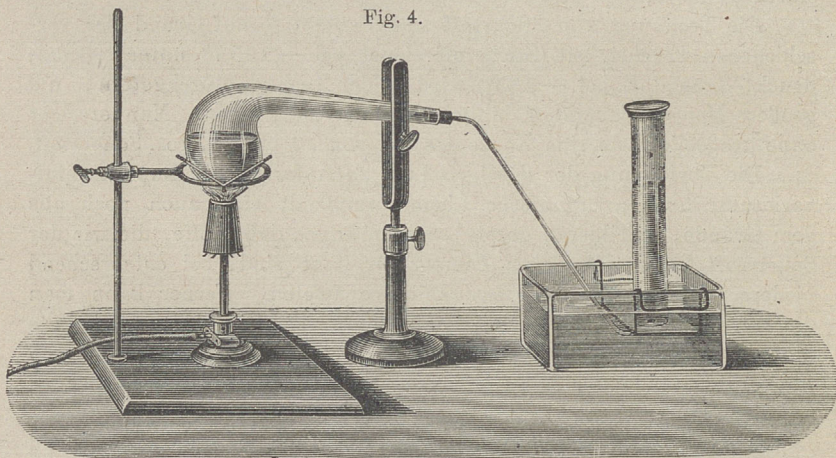


ein Reagenzrohr, mit Schwefelstücken gefüllt, in die flüssige Luft, so sieht man bald, daß auch die Farbe von der Temperatur beeinflusst wird; der gelbe Schwefel wird weiß wie Kreide.

Auf die Herstellung der flüssigen Luft in den Gasverflüssigern von Linde und Hampson sowie auf die Aufbewahrung in den die Verdampfung verzögernden Gefäßen von Weinhold und Dewar soll hier nicht eingegangen werden, weil die Beschreibung und Erklärung in das Gebiet der Physik gehören.

**Darstellung von reinem Sauerstoff.** Zur Darstellung von völlig reinem Sauerstoff eignet sich die flüssige Luft nicht, weil man die letzten Beimengungen an Stickstoff und einigen anderen Gasen, die

Fig. 4.



wir als Edelgase später besprechen werden, auch durch wiederholtes Destillieren nicht entfernen kann, man ist hierfür auf die Entwicklung von Sauerstoff aus chemischen Verbindungen angewiesen.

Nach dem Vorgange von Priestley (1774) und Lavoisier erhitzt man rotes Quecksilberoxyd in einem Glasrohr oder in einer Retorte aus schwer schmelzbarem Glas und fängt nach Verdrängung der Luft das Gas über Wasser auf, wie dies Fig. 4 ergibt.

Um hier wie in allen folgenden Beispielen größere Mengen eines Gases zu sammeln und aufzubewahren, bedient man sich eines Gasometers aus Glas oder Metall (Fig. 5).

Da man aus 10 g Quecksilberoxyd nur wenig mehr als 500 ccm Sauerstoffgas erhält, empfiehlt sich zur Darstellung besser das sauerstoffreiche chlorsaure Kalium, Kaliumchlorat, von welchem 10 g gegen 2800 ccm Sauerstoff abgeben. Um die Zersetzung dieses Salzes zu befördern, mischt man ihm etwa  $\frac{1}{10}$  seines Gewichtes Braunstein zu und verfährt im übrigen wie vorhin. Auch aus rotem chromsaurem



Kalium (Kaliumbichromat) läßt sich beim Erhitzen mit dem doppelten Gewicht konzentrierter Schwefelsäure sehr reiner Sauerstoff darstellen.

Die zahlreichen anderen, zum Teil technisch wichtigen Methoden der Sauerstoffgewinnung, wie aus Baryumperoxyd, Natriumperoxyd, Wasserstoffperoxyd, Chlorkalk, bleisauem Kalk, sowie insbesondere durch Elektrolyse des Wassers, sollen bei den betreffenden Stoffen besprochen werden.

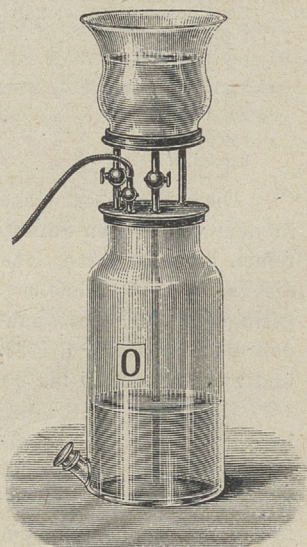
### Verbrennungserscheinungen im Sauerstoff.

Weil in der Luft nur 20,8 Volumprocente Sauerstoff enthalten sind neben dem trägen Stickstoff und den gleichfalls indifferenten Edelgasen, verlaufen die Verbrennungsvorgänge in der Luft viel weniger lebhaft als in reinem Sauerstoff. Bringt man in Flaschen untenstehender Form, die mit reinem oder wenigstens stark konzentriertem Sauerstoff gefüllt sind, in dem eisernen Löffelchen brennenden Schwefel, so nimmt die an der Luft nur schwach bläuliche Flamme hellen intensiv blauen Glanz an; desgleichen verbrennt Phosphor mit intensiver Lichtentwicklung viel heftiger als an der Luft. Glühende Kohle brennt mit hellem Licht, und selbst Eisen, das beim Glühen an der Luft sich nur langsam mit Oxyd bedeckt, verbrennt im Sauerstoff mit lebhaftem Funkensprühen (siehe Fig. 6) zu Hammerschlag (Eisenoxyduloxyd). Um diese Verbrennung einzuleiten, steckt man an das untere Ende der spiralförmig ausgebogenen Uhrfeder ein Stück Zündschwamm, bringt diesen zum Glühen und hält dann den Draht in die Sauerstoffflasche.

Die hellste und blendendste Lichterscheinung, die auf chemischem Wege überhaupt hervorgerufen werden kann, zeigt ein im Sauerstoff brennender Magnesiumdraht; doch muß man in diesem Falle die Augen durch eine blaue Brille vor der übermäßigen Lichtwirkung schützen. Auch lockeres Zink, wie Zinkwolle, verbrennt im Sauerstoff mit prächtiger, blendend weißer Lichtentwicklung.

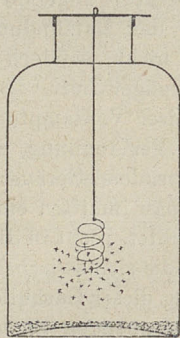
Diese Lichtentwicklung sowie die sonstigen Erscheinungen der Verbrennung sind Folgen der hohen Wärmeentwicklung bei der Vereinigung des Sauerstoffs mit den verbrennbaren Substanzen. Die Wärme-

Fig. 5.



Gasometer.

Fig. 6.





mengen mißt man bekanntlich in Calorien und man versteht unter der im folgenden stets gebrauchten großen Calorie diejenige Wärmemenge, welche 1 kg Wasser von 14,5° auf 15,5° erwärmt. Weil die Verbrennungsvorgänge in erster Linie wegen der daraus gewinnbaren Wärmemenge uns interessieren, seien hier einige diesbezügliche Zahlen aufgeführt:

1 g Phosphor entwickelt bei vollständiger Verbrennung . . .	6	Cal.
1 g Schwefel                   "                   "                   "                   " . . .	2,2	"
1 g Kohle                       "                   "                   "                   " . . .	8	"
1 g Magnesium               "                   "                   "                   " . . .	6	"
1 g Aluminium               "                   "                   "                   " . . .	7	"
1 g Eisen                     "                   "                   "                   " . . .	1,2	"
1 g Zink                       "                   "                   "                   " . . .	1,3	"

Diese Wärmeentwicklung ist nun völlig dieselbe, wenn die Stoffe in dem verdünnten Sauerstoff der Luft verbrennen, wie wenn sie im reinen konzentrierten Sauerstoff verbrennen. Aber in letzterem findet die Verbrennung schneller statt, und es verteilt sich die Wärme auf ein geringeres stoffliches Quantum, weil der verdünnende Stickstoff fehlt, so daß die Temperatur der Flamme viel höher steigt als in der Luftflamme, und zwar auf 2000 bis 2500°.

Damit eine Substanz in der Luft oder im reinen Sauerstoff verbrennt, muß sie zuvor auf eine ziemlich scharf bestimmte Temperatur erwärmt werden, die man die Entzündungstemperatur nennt. Diese ist bei den verschiedenen Körpern sehr verschieden, wie z. B. der farblose Phosphor an der Luft schon bei +60° Feuer fängt, der Schwefel bei 250°, die Kohle je nach ihrer Beschaffenheit bei 350 bis 550°. Die meisten als Brennstoffe bekannten festen und flüssigen Körper entzünden sich an der Luft bei 500 bis 650°; in reinem Sauerstoff liegt diese Temperatur um ungefähr 50° niedriger.

Taucht man aber einen brennenden Span in flüssige Luft, deren Temperatur ungefähr 188° unter dem Nullpunkt, also reichlich 700° unter der Entzündungstemperatur des Holzes liegt, so verlöscht der Span nicht, sondern er brennt im Gegenteil viel lebhafter fort als in gasförmiger Luft. Besonders dann, wenn in der flüssigen Luft infolge teilweiser Verdampfung sich der Sauerstoff angereichert hat, gewährt diese Verbrennung ein prächtiges Schauspiel. Mit zischendem und knatterndem Geräusch und blendender Lichtentwicklung verbrennt der Span inmitten einer Umgebung von flüssiger Luft, jedoch, genauer betrachtet, nicht in dieser selbst, sondern in einer Hülle aus verdampfter Luft, die sich zwischen ihm und der flüssigen Luft befindet. Die Wärmeleitung dieser Gashülle ist so gering, daß sie den Temperaturunterschied des brennenden Spans von etwa +2500° gegen die Temperatur der flüssigen Luft von -188° nicht ausgleichen kann, und so besteht ein Temperaturgefälle von 2700° auf einer Strecke von 1/2 cm.

Die von dem brennenden Holz entwickelte Wärme ist sehr viel größer als die Wärmemenge, welche zur Verdampfung des für die Verbrennung nötigen Sauerstoffs erfordert wird.



Mischt man feinst verteilte Holzkohle oder Kienruß mit flüssiger Luft in einem ausgehöhlten Holzklotz durch gutes Umrühren mit einem Holzspan, bis ein dicker Brei entstanden ist, und zündet diesen an, so fährt eine mächtige, überaus helle und heiße Flamme rauschend in die Höhe.

Noch jäher und deshalb auch gefährlicher wird die Verbrennung, wenn man Watte, mit Ruß bestäubt, mit flüssiger Luft tränkt und dann entzündet. Sie verbrennt dann so heftig wie Schießbaumwolle. In geeigneter Weise umhüllt und gezündet, übertreffen solche Gemische selbst den Dynamit an zerstörender Gewalt, wie wir in dem besonderen Kapitel über Sprengstoffe sehen werden.

**Langsame Oxydation.** Man nennt, wie schon erwähnt wurde, die Verbindung einer Substanz mit dem Sauerstoff Oxydation. Diese muß nun keineswegs immer unter Feuererscheinung vor sich gehen, sondern sie findet öfters auch bei gewöhnlicher Temperatur so langsam statt, daß man die Wärmeentwicklung meist nicht ohne weiteres wahrnehmen kann, obwohl sie denselben Betrag erreicht wie bei der schnell verlaufenden Oxydation der Verbrennung, wenn die Produkte der Verbrennung dieselben sind wie die der langsamen Oxydation und man beide Male von derselben Substanzmenge ausging. Das Rosten der Metalle ist ein solcher langsamer Oxydationsprozeß. Der wichtigste Vorgang dieser Art spielt sich im lebenden tierischen Organismus ab. Bei der Atmung wird der Sauerstoff der Luft oder der im Wasser gelöste in den Kiemen oder Lungen in großer Oberfläche dem Blut zugeführt und von dem dunkelroten Blutfarbstoff, dem Hämoglobin, locker gebunden zum hellroten Oxyhämoglobin. Dieses wandert mit dem Blutkreislauf in die Gewebe, gibt dort den Sauerstoff an die von der Verdauung aufgenommenen Stoffe, insbesondere an die Kohlehydrate, wie Stärke und Zucker, ab, die dadurch zu Wasser und Kohlensäure oxydiert werden. Dieser Vorgang erzeugt die Wärme und alle Energie, welche der lebende tierische Organismus zur Erhaltung seiner Funktionen braucht.

Ein erwachsener Mensch atmet in der Stunde etwas mehr als  $\frac{1}{2}$  cbm Luft ein, deren Sauerstoff er zu  $\frac{1}{5}$  zurückhält, so daß in der ausgeatmeten Luft 16 Volumprocente Sauerstoff neben Stickstoff und Edelgasen, sowie 4,4 Volumprocente Kohlensäure auftreten. Im Laufe von 24 Stunden wird so etwa mehr als  $\frac{1}{2}$  cbm Sauerstoff aufgenommen und verbraucht.

Den im Wasser durch Kiemen atmenden Tieren kommt der Umstand zugute, daß sich der Sauerstoff leichter im Wasser löst (100 Raumteile Wasser lösen bei 0° 4, bei 15° 3,4 Raumteile Sauerstoff) als der Stickstoff, so daß die im Wasser gelöste Luft rund 35 Proz. Sauerstoff enthält statt 21 Proz., wie die Luft der Atmosphäre.

Für manche niedere Organismen, z. B. die im Verdauungskanal lebenden, ist der Sauerstoff nicht nur überflüssig, sondern direkt schädlich, und ganz besonders ist der Cholerabazillus sowie der das Wurstgift erzeugende Bacillus botulinus gegen Sauerstoff empfindlich.



Der Lebensprozeß der Pflanzen verläuft im wesentlichen in umgekehrter Richtung als der der Tiere. Zwar verbrauchen auch die Pflanzen im Dunkeln in untergeordnetem Maße Sauerstoff, aber im Licht spalten sie mittels des Chlorophylls die Kohlensäure in freien Sauerstoff, der sich der Luft mitteilt, und Kohlenstoff, der, mit den Bestandteilen des Wassers verbunden, die Kohlehydrate liefert, die neben den weiterhin gebildeten Eiweißstoffen den Körper der Pflanze aufbauen. Indem die Pflanze dem Tier zur Nahrung dient und dabei ihre Bestandteile durch den Sauerstoff der Luft wieder zu Wasser und Kohlensäure oxydiert werden, halten sich die Entwicklung von freiem Sauerstoff durch die grünen Pflanzenteile und der Verbrauch dieses Gases von seiten der Tiere so weit das Gleichgewicht, daß die Zusammensetzung der Luft sich hinsichtlich des Sauerstoffgehaltes nicht merklich ändert.

**Die Erhaltung der wägbaren Materie bei der Verbrennung, das Gesetz der konstanten Proportionen und das der multiplen Proportionen.** Während man, wie schon mehrfach erwähnt wurde, in der Mitte des 18. Jahrhunderts allgemein annahm, daß bei der Verbrennung und auch beim Rosten ein Stoff (Phlogiston genannt) entweiche, wissen wir jetzt, daß hierbei im Gegenteil von den verbrennenden oder rostenden Stoffen ein Bestandteil der Luft, nämlich der Sauerstoff, aufgenommen wird. Demgemäß muß hierbei das Gewicht der Verbrennungs- oder allgemein gesagt der Oxydationsprodukte größer sein als das der nicht oxydierten Ausgangsmaterialien. Dies läßt sich durch die folgende Versuchsanordnung zeigen.

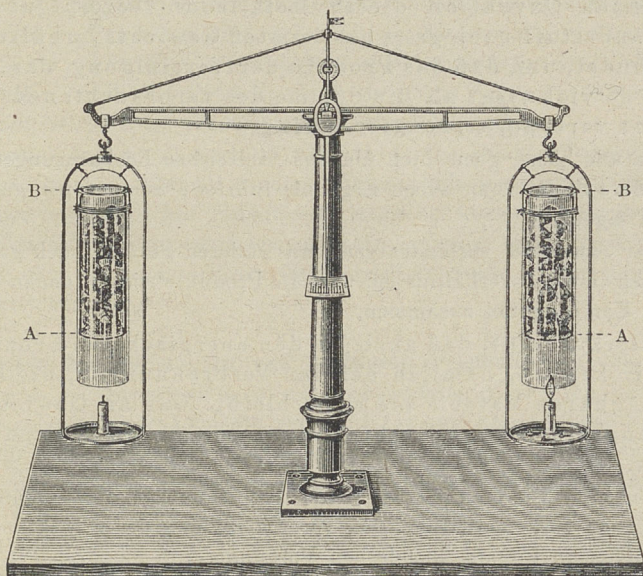
Man bringt auf die beiden Schalen einer Handwage je ein Stück einer Kerze und darüber in einem Glaszylinder Natronkalk und gebrannten Kalk, so daß die Flammengase ohne wesentliche Hinderung durchstreichen können, was man am besten dadurch erreicht, daß man diese Stoffe in etwa nußgroßen Stücken auf das Drahtnetz *A* legt, das durch Drähte bei *B* gehalten wird. Dann tariert man die Wage, so daß der Zeiger auf dem Nullpunkt steht und somit beide Arme sich das Gleichgewicht halten. Nun brennt man die eine Kerze an und sieht bald, daß diese Seite schwerer wird als die andere, indem der Zeiger entsprechend (hier nach links) ausschlägt. Die Produkte der Verbrennung: Kohlensäure und Wasserdampf werden nämlich vom Kalk und Natronkalk gebunden, und sie wiegen, wie die Gewichtszunahme beweist, mehr als der inzwischen verbrannte Teil der Kerze. Nun löscht man diese aus und zündet die Kerze auf der anderen Schale an, worauf die Wage sich wieder ins Gleichgewicht einstellt, sobald die linksstehende Kerze ebensoweit abgebrannt ist, als vorher die auf der rechten Schale befindliche. Hat man vorher die beiden Kerzen gewogen, so kann man durch neuerliche Wägung feststellen, daß beide um gleich viel an Gewicht abgenommen haben, wenn die Wage wieder ins Gleichgewicht kam. Da dieses Gleichgewicht beweist, daß auch die Verbrennungsprodukte auf beiden Seiten gleich viel wiegen, so folgt, daß für gleiche Gewichte



verbrannter Kerzensubstanz gleiche, aber erhöhte Gewichte an Verbrennungsprodukten erhalten werden.

Wiederholt man den Versuch mit zwei Schwefelstückchen statt der Kerze oder mit leicht entzündlichen Kohlestäbchen aus Faulbaumholz (Rotkohle), so findet man übereinstimmend, daß die Verbrennungsprodukte mehr wiegen als die ursprüngliche Substanz, und daß ganz allgemein ein verbrennender Stoff eine ganz bestimmte Gewichtsmenge von Verbrennungsprodukten liefert. Die Verbrennung, oder wie wir aus dem Vorhergehenden schon wissen, die Oxydation, d. h. die Ver-

Fig. 7.



einigung mit dem Sauerstoff, erfolgt demnach in ganz bestimmten Gewichtsmengen, die für jeden Stoff charakteristisch, aber bei verschiedenen Stoffen verschieden sind.

Um dies aufs einfachste und übersichtlichste nachweisen zu können, wiederholen wir die Verbrennung von Magnesiumdraht und Zinkwolle in den mit reinem Sauerstoff gefüllten Flaschen, wobei wir aber nur so wenig von diesen Metallen anwenden, daß nach der Verbrennung noch reichlich Sauerstoff übrig bleibt. Zudem wiegen wir vor der Verbrennung das Metall und danach das weiße Oxyd. So finden wir, daß unabhängig von der Höhe des Sauerstoffüberschusses auf 1 g Magnesium stets 1,658 g Magnesiumoxyd und auf 1 g Zink stets 1,244 g Zinkoxyd erhalten werden.

Mittels einer etwas komplizierteren Versuchsanordnung können wir auch bestimmen, wieviel Sauerstoff hierbei verbraucht wurde, und finden dann bei Magnesium für 1 g Metall 0,658 g Sauerstoff und bei Zink



für 1 g 0,244 g Sauerstoff, also genau so viel Sauerstoff, als die Gewichtszunahme vom Metall zum Oxyd beträgt.

Für Quecksilber hat man den analogen, aber, wie oben besprochen, weit langsameren Verlauf der Oxydation schon zu Lavoisiers Zeiten mit der Wage verfolgt und gefunden, daß, auf unsere Gewichte umgerechnet, auf 1 g Quecksilber 1,08 g rotes Quecksilberoxyd und ein Sauerstoffverbrauch von 0,08 g treffen. Zudem konnte man hier durch stärkeres Erhitzen den Vorgang rückgängig machen und aus 1,08 g rotem Oxyd wieder 1 g Metall und 0,08 g Sauerstoff herstellen.

Hieraus folgt, daß bei der Verbrennung und bei der langsamen Oxydation dieser Metalle die Vereinigung mit dem Sauerstoff nach ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen stattfindet, und daß das Produkt der Vereinigung, das Oxyd, genau so viel wiegt als die Summe des verbrauchten Metalles und des verbrauchten Sauerstoffs.

Da alle bisher gemachten überaus zahlreichen Beobachtungen auch für andere Stoffe zum selben Ergebnis führten, können wir ganz allgemein sagen:

Der Sauerstoff verbindet sich mit anderen Stoffen nach ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen, und die Produkte wiegen genau so viel, als die Komponenten zusammen.

Hieraus folgt, daß auch bei den energischsten Prozessen, die wir kennen, nämlich bei den Verbrennungen, die Menge der wägbaren Materie erhalten bleibt: was an Gewicht der Ausgangsstoffe verbraucht wird, erscheint in den Produkten wieder.

Das gilt, wie man später fand, nicht nur für die Vorgänge der Vereinigung mit dem Sauerstoff, für die Bildung der Oxyde, sondern ganz allgemein für alle chemischen Vorgänge.

Man nennt dies das Gesetz von der Erhaltung der Materie, das dem ersten Hauptsatz der Physik, dem Gesetz von der Erhaltung der Energie, vollkommen entspricht.

Wie die Energie, so können wir auch die Materie weder schaffen, noch vernichten, wir können mit Hilfe der Naturkräfte nur die Erscheinungsformen, die Qualitäten der sinnlich wahrnehmbaren Welt ineinander umwandeln, aber die von Anfang an gegebenen Quantitäten nicht ändern.

Den Teil unserer Wissenschaft, der sich auf die Mengenverhältnisse bezieht, in denen sich die Stoffe miteinander verbinden oder sonst umsetzen, nennt man Stöchiometrie, von  $\sigma\tau\omicron\iota\chi\epsilon\iota\omicron\nu$  = Grundstoff und  $\mu\epsilon\tau\rho\omicron\nu$  = Maß.

**Nähere Definierung des Elementbegriffes.** Wie schon in der Einleitung gebracht wurde, verstehen wir unter Elementen die für unsere Mittel nicht mehr weiter zerlegbaren Arten der Materie, in die wir alle



zusammengesetzten Stoffe analytisch spalten und aus denen wir synthetisch die komplizierteren Formen wieder aufbauen können.

Nach dem Vorausgehenden wiegen alle Verbindungen genau so viel, wie die Summe ihrer Bestandteile, und weil wir unter diesen schließlich die Elemente verstehen, wiegt eine Verbindung so viel, wie die daran beteiligten Elemente zusammen oder, mit anderen Worten, eine Verbindung wiegt schwerer, als jedes einzelne der darin enthaltenen Elemente für sich.

Unterwerfen wir demnach ein gegebenes Gewicht eines Elementes irgendwelchen physikalischen oder chemischen Einwirkungen, so erhalten wir, weil die wägbare Materie unzerstörbar und unvermehrbar ist, entweder dasselbe Gewicht wieder, wenn sich das Element nicht mit anderen vereinigt hat, oder aber wir erhalten eine Verbindung des Elementes mit anderen, und dies Produkt wiegt mehr als das ursprünglich angewendete Gewicht des Elementes, von dem wir ausgingen.

Hieraus ergibt sich nach W. Ostwald eine strenge Formulierung des Begriffes eines Elementes, die so lautet: Elemente sind Stoffe, die bei keiner uns möglichen Einwirkung, auch bei keiner chemischen Umsetzung daraus mit vermindertem, sondern entweder mit unverändertem Gewicht oder in Form schwerer wiegender Produkte wieder zum Vorschein kommen.

**Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen.** Die Tatsache, daß der Sauerstoff sich mit den anderen Elementen nach bestimmten Gewichtsverhältnissen vereinigt, ist nur ein spezieller Fall der allgemein gültigen Erfahrung, daß sich die Stoffe nur in ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen, Proportionen, miteinander verbinden oder umsetzen. Dies nennt man das Gesetz der konstanten Proportionen.

Hierauf kann man eine schärfere Definition des Begriffes der chemisch einheitlichen Verbindungen und Individuen gründen, als dies in unserer Einleitung möglich war. Wenn wir z. B. bei der Verbrennung von Zink oder Magnesium von diesen Metallen mehr verwenden, als dem vorhandenen Sauerstoff entspricht, so bleibt der Überschuß des Metalles unverbrannt und vermengt mit dem Oxyd zurück, das dadurch eine graue Färbung annimmt. Diese Produkte sind Gemische und keine einheitlichen Stoffe, keine Individuen. Solche entstehen aber, wenn durch genügende Sauerstoffzufuhr das Zink oder Magnesium vollständig verbrannt wird. Ist mehr Sauerstoff vorhanden, als hierfür erforderlich ist, so bleibt der Überschuß aus gasförmigem Sauerstoff unverbunden über dem Oxyd zurück.

Ein einheitlicher Stoff, ein chemisches Individuum, enthält demnach die Bestandteile in ganz bestimmtem Mengenverhältnis gebunden, er ist nach dem Gesetz der konstanten Proportionen aufgebaut, sofern er aus mehr als einem Element besteht. Liegt ein unverbundenes Element vor, so ist dieses nach der Definition des Elementbegriffes nicht zerlegbar und deshalb ein chemisch einheitliches Individuum.



Nun kennen wir zahlreiche Fälle, in denen sich der Sauerstoff mit einem Element nach verschiedenen Gewichtsverhältnissen verbindet, aber dies widerspricht nicht dem Gesetz von den konstanten Proportionen; denn diese Produkte sind nach Aussehen und sonstigen physikalischen Eigenschaften, wie auch nach ihrem chemischen Verhalten voneinander verschieden.

Z. B. kann 1 g Kohlenstoff sich mit 1,333 g Sauerstoff zu Kohlenmonoxyd und weiterhin mit 2,666 g Sauerstoff zu Kohlendioxyd verbinden;

oder 1 g Mangan kann sich mit 0,291 g Sauerstoff zum graugrünen regulär kristallisierten Manganoxydul,

aber auch mit 0,582 g Sauerstoff zum braunschwarzen tetragonal kristallisierten Braunstein

und weiterhin mit 1,018 g Sauerstoff zum jodähnlichen, violette Dämpfe bildenden Anhydrid der Übermangansäure verbinden; auch bei den Verbindungen zwischen Sauerstoff und Stickstoff, Sauerstoff und Chlor und sonst noch vielfach werden uns solche Fälle begegnen.

Vergleichen wir nun die Mengenverhältnisse miteinander, in denen 1 g Kohlenstoff sich mit dem Sauerstoff verbindet, so finden wir diese gleich  $1,333:2,666 = 1:2$

oder bei Mangan gleich  $0,291:0,582:1,018 = 2:4:7$ .

Die Mengen Sauerstoff, die sich mit einer gegebenen Menge eines Elementes zu mehreren unter sich verschiedenen Verbindungen vereinigen, stehen demnach in einfachem Zahlenverhältnis zueinander.

Diese Gesetzmäßigkeit kehrt wieder, wenn wir statt Sauerstoff Chlor, Brom, Jod verwenden, und ganz allgemein bestätigt sich das Gesetz der multiplen, d. h. vielfachen Proportionen, das wir kurz so formulieren:

Die Elemente können sich untereinander öfters in mehr als einem Gewichtsverhältnis zu verschiedenen Verbindungen vereinigen, doch entspricht jeder dieser Verbindungen ein ganz bestimmtes Gewichtsverhältnis, und die Gewichtsmengen eines Elementes, die mit einer gegebenen Menge des anderen Elementes sich verbinden, stehen in einfachem Zahlenverhältnis zueinander.

**Die Lehre von den Atomen.** Die Frage nach dem inneren Bau der Materie hat schon die Philosophen des klassischen Altertums beschäftigt und verschiedene Beantwortung gefunden.

Nach Anaxagoras ist die Materie unbegrenzt teilbar, nach Demokritos hat die Teilbarkeit bestimmte Grenzen, weil alle Körper aus zwar sehr kleinen, aber doch nicht unendlich kleinen Teilchen bestehen sollten, die nicht mehr weiter geteilt werden könnten, aber völlig gleich und qualitätslos wären. Demokritos nannte diese Teilchen Atome, *ἄτομος* = unteilbar.



Es fällt nicht schwer, zwischen diesen beiden Ansichten zu entscheiden; denn wenn wir uns überhaupt eine Vorstellung vom feineren Bau der Materie machen wollen, so dürfen wir diese nicht für unbegrenzt, d. h. unendlich teilbar halten, weil wir uns einen unbegrenzten, ins Unendliche fortführbaren Teilungsvorgang nicht vorstellen können. In den Worten „unbegrenzt oder unendlich“ bringen wir ja nichts anderes zum Ausdruck, als das Hinaustreten über unser Vorstellungsvermögen. Daß aber unser Verstand nur mit wohldefinierten Begriffen und klaren Vorstellungen erfolgreich arbeiten kann, ist hinlänglich bekannt.

Es kann sich deshalb nur noch darum handeln, ob wir für die allein eine Vorstellung ermöglichende Anschauung der atomistischen Beschaffenheit des Stoffes Tatsachen anführen können, die sie bestätigen, und ob sie uns für das Verständnis chemischer Erscheinungen von Nutzen ist.

Schon die Tatsache, daß wir Gase, also die feinsten Aufteilungsformen der Materie, durch Glas, Metall und andere Stoffe so fest einschließen können, daß selbst die weitergehende Aufteilung durch elektrische Entladungen sie nicht in den Stand setzt, zu entweichen, spricht gegen eine schrankenlose Aufteilungsmöglichkeit.

Wenn wir Zink, Magnesium, Phosphor, Kohle usw. verbrennen, so verschwinden diese Stoffe für unser Auge insofern, als wir sie in den Oxyden auch mit dem schärfsten Mikroskop nicht mehr wahrnehmen können, und bedenken wir, daß bei diesen Verbrennungen die höchsten Temperaturen auftreten, die wir erzeugen können, so schließen wir, daß hier die Bedingungen für die größtmögliche Aufteilung dieser Stoffe gegeben sind. Läßt sich diese Aufteilung ins Unbegrenzte fortsetzen, dann sollten sich bei der Bildung dieser Oxyde die verbrennenden Stoffe mit dem Sauerstoff schrankenlos durchdringen haben, wie es auch zunächst den Anschein hat.

Aber das Gesetz der konstanten Proportionen lehrt uns, daß keine schrankenlose Durchdringung stattfindet, sondern daß der Vereinigung der Elemente scharf bestimmte Grenzen gezogen sind. Diese Grenzen müssen aber in der Natur der Elemente selbst liegen, und diese Grenzen können wir uns nicht anders vorstellen, denn als räumlich begrenzte Teilchen, die keine Durchdringung zulassen und demnach unteilbar, d. h. Atome sind.

Als endliche Wesen und schließliche Bestandteile der Materie müssen die Atome auch Maße und Gewicht besitzen.

Ferner müssen die Atome eines Elementes untereinander vollkommen gleich, auch gleich schwer sein, sonst könnten wir aus dem Element die leichteren von den schwereren trennen, mithin das Element zerlegen, was diesem Begriff widerspricht.

Die Berechtigung der Atomlehre ergibt sich ohne weiteres aus der Anwendung auf das Verständnis der sonst rätselhaften Gesetze der konstanten und der multiplen Proportionen:



Die Bildung der Oxyde und weiterhin aller Verbindungen kann nach der Atomlehre nur in der Weise vor sich gehen, daß die Atome der verschiedenen Elemente sich miteinander verbinden, und zwar in bestimmter Anzahl, weil die Atome selbst nicht unbestimmte, sondern bestimmte Wesen sind. Einer bestimmten Anzahl von Atomen entspricht aber nach dem Vorausgehenden ein bestimmtes Gewicht, und so erklärt sich das Gesetz der konstanten Proportionen.

Wenn zu einer Verbindung aus zwei Elementen noch mehr Atome eines derselben unter Bildung einer neuen Verbindung hinzutreten, so muß ebenso wie vorhin auch deren Anzahl eine bestimmte sein, und weil zwei bestimmte Zahlen in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen, so folgt hieraus die Erklärung des Gesetzes der multiplen Proportionen. Weil dieses endlich, wie weiter oben gezeigt wurde, meist sehr einfache Zahlenverhältnisse ergibt, so folgt, daß sich in diesen Fällen ein Atom des einen Elementes nur mit einer kleinen Zahl von Atomen des anderen verbindet, z. B. 1 At. Kohlenstoff mit 1 At. Sauerstoff zu Kohlenoxyd und mit 2 At. Sauerstoff zu Kohlendioxyd; oder 1 At. Mangan mit 1 At. Sauerstoff zum Manganoxydul und 1 At. Mangan mit 2 At. Sauerstoff zum Braunstein, sowie endlich 2 At. Mangan mit 7 At. Sauerstoff zum Anhydrid der Übermangansäure.

Freilich könnten wir zunächst auch annehmen, daß 2 At. Kohlenstoff mit 2 At. Sauerstoff zu Kohlenoxyd und 2 At. Kohlenstoff mit 4 At. Sauerstoff sich zum Kohlendioxyd vereinigen usw.; aber wir werden bald nachweisen können, daß die einfache Annahme hier und auch sonst zumeist die richtige ist.

Nur dem Wasserstoff gegenüber zeigt der Kohlenstoff eine außerordentlich große Variationsmöglichkeit hinsichtlich der Verbindungsfähigkeit der Atome, und hierin liegt auch der Grund, weshalb die Chemie des Kohlenstoffs als organische Chemie gesondert behandelt wird.

Seit der Begründung der Atomlehre durch Dalton im Anfang des 19. Jahrhunderts hat diese nicht nur alle bisher beobachteten Tatsachen zu erklären vermocht, sondern die Forscher der Chemie auch in den Stand gesetzt, die Möglichkeiten vorauszusehen und danach mit Erfolg ihre Versuche einzurichten.

Die absolute Größe der Atome kommt zwar für den Chemiker zunächst nicht in Betracht, doch sei erwähnt, daß man auf Grund physikalischer Daten schließt, daß auf 1 g Wasserstoff 635 000 Trillionen Atome und auf 1 g Uran mehr als 2660 Trillionen Atome kommen. Diese und die entsprechenden anderen Zahlen haben sich für gasförmige Elemente bei Zugrundelegung der verschiedenartigsten Beobachtungen und Berechnungen mit solcher Übereinstimmung ergeben, daß wir hierin einen Beweis für die Richtigkeit der Lehre von den Atomen erblicken können.

Bezeichnenderweise ist die Physik in neuester Zeit gleichfalls zur atomistischen Auffassung der Elektrizität und des Magnetismus sowie der Energie der Wärme und der strahlenden Energie übergegangen,



woraus man schließen muß, daß die Lehre von den Atomen entweder im Wesen der Natur selbst oder wenigstens in der Beschaffenheit unseres forschenden Geistes begründet ist.

### Wasserstoff,

Zeichen **H**, von Hydrogenium = Wasserbildner, Atomgewicht 1,008.

Schmelzpunkt —  $258^{\circ}$ , Siedepunkt —  $252,5^{\circ}$ , kritische Temperatur —  $241^{\circ}$ , kritischer Druck 20 Atm. Spezifisches Gewicht des flüssigen Wasserstoffs = 0,07 beim Siedepunkt, Gewicht von 1 Liter Wasserstoffgas bei  $0^{\circ}$  und 760 mm Druck = 0,08995 g.

Der Wasserstoff ist, wie die Spektralanalyse ergibt, ein Bestandteil aller selbstleuchtenden Gestirne bzw. ihrer gasförmigen Umhüllung. Auch die Nebelflecken enthalten dieses Element neben Helium und einem oder mehreren noch unbekannten Elementen: Asterium oder Nebulium.

In unserer Atmosphäre finden sich nur geringe Spuren dieses Gases, sofern wir die unteren schweren Luftschichten berücksichtigen, nämlich 0,01 Proz. Wasserstoff und 0,00015 Proz. Helium.

In den obersten Schichten, wo in etwa 100 km Höhe das Nordlicht flammt, überwiegt aber der spezifisch leichte Wasserstoff alle anderen Gase bei weitem, so daß diese Gaszone aus 99,5 Proz. Wasserstoff, 0,4 Proz. Helium neben Spuren von Stickstoff und Edelgasen bestehen dürfte.

Der Wasserstoff gelangt in die Luft aus natürlichen Gasquellen, wie solche zumal sich in den Staßfurter Salzbergwerken finden. Den Spalten im Karnallit entströmt fast reiner Wasserstoff, der vermutlich durch die radioaktive Wirkung der Kalisalze auf Wasser entstanden ist. Auch die Gasquellen der Petroleumgebiete enthalten Wasserstoff, desgleichen die Ausströmungen der Vulkane und Fumarolen.

Die Zersetzung der Cellulose durch gewisse Mikroorganismen liefert gleichfalls Wasserstoff, und bisweilen findet sich dieser in der menschlichen Bruthöhle nach Verletzungen mit unreinen Instrumenten als Produkt einer Infektion mit Fäulniserregern.

Weitaus die größte Menge Wasserstoff findet sich im Wasser gebunden, das zu 11,2 Gew.-Proz. aus Wasserstoff und zu 88,8 Proz. aus Sauerstoff besteht. Bindet man diesen an andere Elemente, so wird der Wasserstoff frei.

Hierzu wirft man ein Stück Natrium in Wasser, worauf sich das Metall unter lebhafter Gasentwicklung zischend auf der Oberfläche hin und her bewegt und schließlich als Ätznatron gelöst wird. Um das Gas aufzusammeln, drückt man kleine Stücke des Metalles mittels eines aus Drahtnetz geformten Löffels unter den mit Wasser gefüllten Zylinder, wie die Fig. 8 ergibt. Hält man das offen auf dem Wasser schwimmende Natrium mit einer kleinen Drahtschlinge fest, so entzündet sich der Wasserstoff und brennt mit gelber Flamme. Metallisches Kalium wirkt so energisch auf das Wasser ein, daß augenblicklich die Entzündung



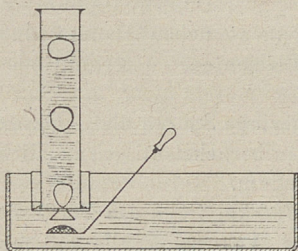
erfolgt. In diesem Falle brennt das Gas wegen der Kaliumdämpfe mit rötlichvioletter Flamme.

Auch das Calciummetall entzieht dem Wasser den Sauerstoff sehr energisch und macht den Wasserstoff frei, was wir durch die Gleichung  $\text{Ca} + \text{H}_2\text{O} = \text{CaO} + \text{H}_2$  ausdrücken können.

Das Calciumhydrid,  $\text{CaH}_2$ , liefert mit Wasser das Doppelte an Wasserstoff:  $\text{CaH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaO} + 2\text{H}_2$ , wobei man aus 42 g Calciumhydrid 45 Liter Wasserstoff von gewöhnlicher Temperatur gewinnt.

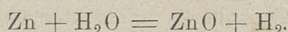
Aluminium und Silicium zersetzen, namentlich in Gegenwart von Natronlauge, gleichfalls das Wasser, und insbesondere das Silicium macht so große Mengen Wasserstoff frei (aus 28 g Silicium 45 Liter Wasserstoff von gewöhnlicher Temperatur), daß man im Krieg vielfach hieraus die Füllung der Fesselballons deckte.

Fig. 8.



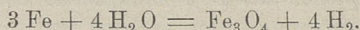
Entwicklung von Wasserstoff aus Wasser mittels Natrium.

Zink und Eisen wirken auf das Wasser erst bei höheren Temperaturen in demselben Sinne wie die vorausgehenden:



Am einfachsten mischt man hierzu gleiche Teile Zinkstaub und gelöschten Kalk und erhitzt dies in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glas zur beginnenden Rotglut. Hierbei gibt der Kalk das beim Löschen gebundene Wasser ab, und dieses wird vom Zink zersetzt.

Um mittels Eisen das Wasser zu zersetzen, leitet man Wasserdampf durch ein mit Eisenspänen gefülltes rotglühendes Rohr:

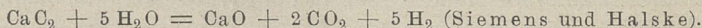


Auf diese Weise hat schon im Jahre 1783 Lavoisier aus Wasser den Wasserstoff abgeschieden; Cavendish und Watt schlossen aus der Verbrennung von Wasserstoff zu Wasser, daß dieses kein Element, sondern ein zusammengesetzter Stoff ist.

Auch die Kohle zersetzt bei heller Glut das Wasser unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Wasserstoff:  $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$ . Dies Gemisch nennt man Wassergas (Näheres darüber folgt in dem Kapitel Kohlenstoff).

Glüht man Kohle mit gelöschtem Kalk, so entweichen Kohlensäure und Wasserstoff:  $\text{C} + 2\text{Ca(OH)}_2 = 2\text{CaO} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ , und wenn man Wassergas über Kalk bei 400° leitet, so wirkt das Kohlenoxyd auf Wasser reduzierend:  $\text{CO} + \text{Ca(OH)}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2$ , so daß reiner Wasserstoff entweicht (Grieffeimer Verfahren).

Leitet man über Calciumcarbid bei Rotglut Wasserdampf, so entweicht nicht, wie bei niedriger Temperatur, Acetylen, sondern ein Gemenge von Kohlendioxyd und Wasserstoff:



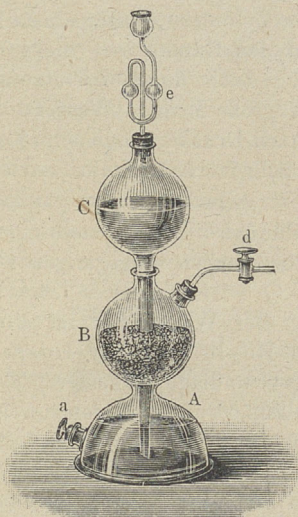
Im Laboratorium erhält man den Wasserstoff am bequemsten aus der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auf Zink oder Eisen. Letzteres liefert jedoch neben dem Wasserstoff größere



Mengen übelriechender Gase, und deshalb zieht man trotz des höheren Preises das Zink vor.

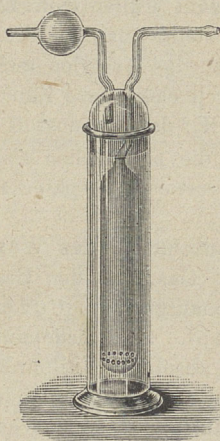
Am besten bedient man sich hierbei eines Gasentwicklungsapparates nach Kipp (Fig. 9). Das granulirte Zink befindet sich in der

Fig. 9.



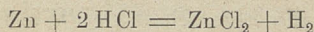
Gasentwickler nach Kipp.

Fig. 10.



Waschflasche zum Waschen der Gase.

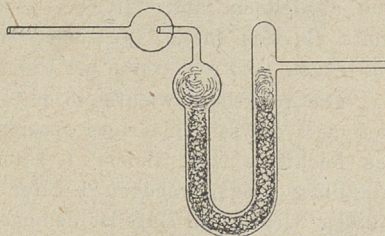
unteren kugelförmigen Erweiterung *B*, die verdünnte, meist 20proz. Salzsäure im oberen und im untersten Raum *C* und *A*. Öffnet man den Hahn *d*, so drückt die Flüssigkeit die Luft heraus und gelangt zum Zink, wo der Umsatz, dessen Einzelheiten erst beim Zink näher besprochen werden können, nach der Gleichung



vor sich geht. Schließt man den Hahn, so drückt der entwickelte Wasserstoff die Säure aus dem mit Zink beschickten Raum nach unten und von da in die oberste Kugel, so daß das Zink, solange der Apparat nicht gebraucht wird, vor der Einwirkung der Säure geschützt ist.

Um den Wasserstoff von mitgerissenen Säurenebeln und von dem aus rohem Zink oder roher Salzsäure stammenden Arsenwasserstoff zu befreien, leitet man ihn durch zwei Waschflaschen (Fig. 10), von denen die erste mit Natronlauge, die zweite mit Kaliumpermanganatlösung gefüllt

Fig. 11.



U-Röhre zum Trocknen der Gase.



ist. Um schließlich das Gas zu trocknen, schaltet man noch eine solche Flasche mit etwas konzentrierter Schwefelsäure oder ein mit entwässertem Chlorcalcium gefülltes U-Rohr vor (Fig. 11).

Große Mengen von Wasserstoff gewinnt man als Nebenprodukt in der Technik bei der Elektrolyse <sup>1)</sup> wässriger Lösungen von Chlorkalium oder Chlornatrium zwecks Darstellung von Ätzalkalien und Chlor. Dieser Wasserstoff kommt in stählernen Zylindern, unter einem Druck von 150 bis 170 Atm. komprimiert, in den Handel und dient hauptsächlich zum Füllen von Luftballons. Auch durch Zersetzung von Acetylen stellte man zu diesem Zweck große Mengen Wasserstoff dar, indem man das Acetylen auf 4 bis 6 Atm. Druck zusammenpreßte und dann durch elektrische Zündung zum Selbstzerfall brachte nach  $C_2H_2 = C_2 + H_2$ ; der Kohlenstoff trat dabei als sogenannter Acetylenruß aus.

Auf die zahlreichen sonstigen Bildungs- und Darstellungsweisen für Wasserstoff soll später an geeigneten Stellen eingegangen werden.

**Eigenschaften des Wasserstoffs.** Der Wasserstoff ist ein vollkommenes Gas, das den Gesetzen von Boyle und Gay-Lussac mit großer Genauigkeit folgt und deshalb als Grundlage der neueren Thermometrie dient. Sein Siedepunkt von  $-252,6^\circ$  unter Atmosphärendruck liegt dem absoluten Nullpunkt von  $-273^\circ$  so nahe, daß man mit Hilfe des im Vakuum verdampfenden Wasserstoffs diesen fast erreichen kann. Bei  $-259^\circ$  erstarrt der Wasserstoff zu farblosen Kristallen. Oberhalb  $-241^\circ$ , der kritischen Temperatur, kann man den Wasserstoff nicht mehr verflüssigen; bei dieser Temperatur muß man einen Druck von 20 Atm. aufbieten, um die Vergasung zu verhindern.

In den Apparaten von Dewar, Olszewski, Travers, Kamerlingh-Onnes verflüssigt man den Wasserstoff, indem man das Gas auf 200 Atm. komprimiert und dann bei stärkster Kühlung durch im Vakuum verdampfte flüssige Luft nach dem Gegenstromprinzip sich ausdehnen läßt. Hierbei gehen ungefähr 90 Proz. des Wasserstoffs als Gas fort, das wieder von einer Pumpe abgefangen wird, und gegen 10 Proz. treten als Flüssigkeit auf.

Die praktisch wichtigste physikalische Eigenschaft des Wasserstoffgases ist sein niedriges spezifisches Gewicht. Der Wasserstoff ist das leichteste Gas, indem 1 Liter bei  $0^\circ$  und 760 mm Druck nur 0,08995 g wiegt, wogegen 1 Liter Luft unter denselben Bedingungen 1,293 g wiegt. Die Luft ist demnach 14,4 mal schwerer als der Wasserstoff und hierauf beruht der Auftrieb von Luftballons. Weil man besonders dichte Hüllen braucht, um den Wasserstoff am Entweichen zu verhindern, erreicht man praktisch mit einem Kubikmeter nur einen Auftrieb von 1 kg Gewicht. Das zu etwa 50 Proz. aus Wasserstoff, im

<sup>1)</sup> Auf diesem Wege haben schon 1909 die chemischen Werke in Bitterfeld gegen 610 000 cbm und die Filiale der Höchster Farbwerke in Gersthofen 170 000 cbm Wasserstoff dargestellt.



übrigen aus schwereren Gasen bestehende Leuchtgas gibt für einen Kubikmeter nur 0,7 kg Auftrieb. Um zwei Personen mit der Gondel und Ausrüstung tragen zu können, muß ein mit Wasserstoff gefüllter Ballon 600 cbm, bei Leuchtgasfüllung 1000 cbm Gas enthalten.

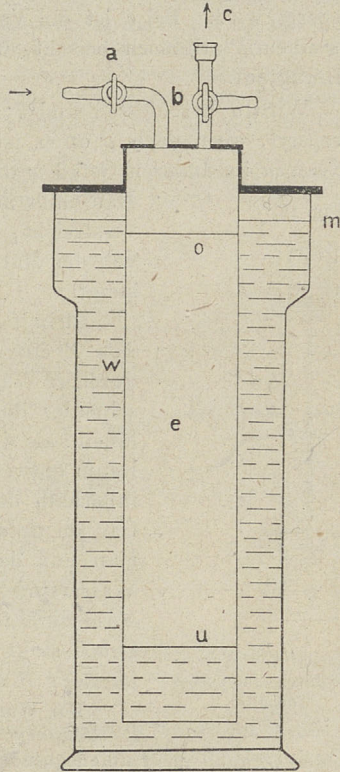
Diese Verwendung des Wasserstoffs geht zurück auf den Physiker Charles, der gleichzeitig mit Montgolfier, dessen Ballon mit warmer Luft gefüllt war, im Jahre 1783 den ersten Wasserstoffballon steigen ließ. Während der Revolutionskriege (1793 bis 1796) wurden vier Wasserstoffballons zu Rekognoszierungszwecken verwendet, deren größter, Hercules genannt, gegen 30 Schuh Durchmesser hatte. In der Schlacht von Fleurus (1794) sollen zwar diese Ballons in einer Höhe von 400 bis 500 m wichtige Aufklärungsdienste geleistet haben, aber die Kosten für jede Füllung betrugen gegen 6000 Franken, so daß bei dem Geldmangel der damaligen Zeit man bald davon abkam und Napoleon (1799) die Luftschifferanstalt wieder auflöste.

Heutzutage ist angesichts der großen Erfolge des Grafen v. Zeppelin die Verwendung von Wasserstoffballons so allgemein bekannt, daß hierauf nicht weiter eingegangen werden soll; es sei nur erwähnt, daß größere Zeppelin-Luftschiffe gegen 50 000 cbm Wasserstoff zur Füllung benötigen, und daß 1 cbm Wasserstoff an Ort und Stelle der Fabrikation etwa 10 ₤ kostet, wozu aber noch die Kosten für die Stahlzylinder zum Aufbewahren des Gases und für den Transport hinzugerechnet werden müssen.

Mit dem spezifischen Gewicht der Gase steht in engstem Zusammenhang ihre Fähigkeit, durch enge Öffnungen zu entweichen. Nach einem bekannten physikalischen Gesetz verhalten sich die Ausströmungsgeschwindigkeiten  $U_1$  und  $U_2$  zweier Gase umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus ihren spezifischen Gewichten  $d_1$  und  $d_2$ :

$$U_1 : U_2 = \sqrt{d_2} : \sqrt{d_1}.$$

Fig. 12.



Messung der Ausströmungsgeschwindigkeit.

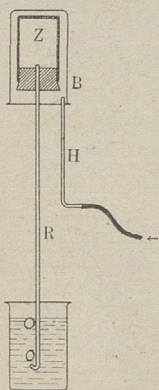


Vergleicht man demnach die Ausströmungsgeschwindigkeit eines Gases mit der von Luft, so findet man durch Rechnung aus dem bekannten spezifischen Gewicht der Luft das des untersuchten Gases.

Mit Hilfe eines Apparates (Fig. 12) prüft man die für Ballonfüllung in Betracht kommenden Gase, insbesondere den Wasserstoff. Durch *a* wird das Gas zugeleitet und durch *b* die Luft verdrängt, so daß sich der innere Zylinder *c* mit dem Gas füllt, das sonst durch Wasser abgesperrt wird. Bei *c* ist ein Ventil angebracht, das im wesentlichen aus einem Platinblech besteht, welches an einer Stelle eine sehr enge Öffnung hat.

Wird *a* geschlossen und *b* so gestellt, daß der Weg nach außen versperrt, aber nach *c* offen ist, dann drückt die Wassersäule vom Niveau *m* im äußeren Gefäß *w* das Gas durch die Öffnung in *c* heraus.

Fig. 13.



Diffusion von Wasserstoff durch eine poröse Tonzelle.

Man mißt mittels einer Rennuhr die Zeit, welche verstreicht, während das Wasser im inneren Rohr von der Marke *u* bis zur Marke *o* dem Gase nachsteigt.

Bringt man über einen Zylinder aus porösem Ton *Z* ein Becherglas *B* (s. Fig. 13) und leitet durch *H* Wasserstoff unter dieses, so dringt dieser schneller durch die poröse Tonwand in die Zelle hinein, als die Luft aus der Zelle in den äußeren Raum entweichen kann. Dadurch steigt der Druck innerhalb der Zelle und durch das Rohr *R* tritt Gas am unteren Ende im Wasser heraus. Nimmt man nun das Becherglas fort, so entweicht der Wasserstoff schneller aus der Tonzelle, als durch diese die Luft von außen nachdringen kann, der Druck sinkt und das Wasser steigt infolgedessen im Rohr *R* empor.

Der Wasserstoff zeigt eine verhältnismäßig hohe Leitfähigkeit für Wärme. Bringt man z. B. in einem mit der Öffnung nach unten gestellten, über Wasser mit Kohlendioxyd oder Stickstoff gefüllten Glaszylinder eine Platinspirale galvanisch zum Glühen und verdrängt dann diese Gase durch Wasserstoff, so leuchtet die Spirale nicht mehr, weil sie im Wasserstoff viel mehr Wärme durch Leitung verliert als in den anderen Gasen. Nach Graetz leitet Wasserstoff die Wärme 7 mal besser als Luft.

Im Wasser löst sich der Wasserstoff so wenig auf: 19 ccm auf 1 Liter Wasser von 15°, daß man ihn ohne erheblichen Verlust über Wasser auf sammeln und aufbewahren kann. Auffallenderweise löst sich der Wasserstoff in einigen Metallen sehr leicht, so z. B. im Palladium. Nach den neuesten Bestimmungen von A. Gutbier nimmt dieses als schwammförmiges Metall das 850fache Volumen Wasserstoff auf. Auch das zusammenhängende Metall absorbiert große Mengen Wasserstoff, und zwar als Elektrode bei der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung über 600 Volumina, ohne, abgesehen von einer mäßigen Ausdehnung, sein Aussehen merklich zu ändern.

Auch Kupfer absorbiert nach A. Sieverts in festem und noch mehr in geschmolzenem Zustand reichliche Mengen Wasserstoff, so daß beim Er-

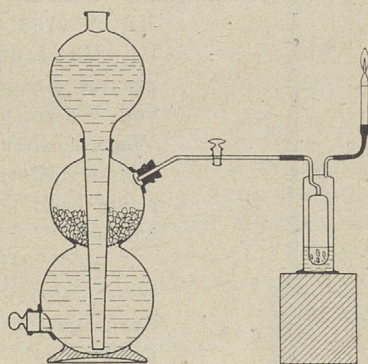


starren ein Teil des gelösten Gases unter Spratzen entweicht, und zwar auf 1 Vol. Kupfer 4,8 Vol. Wasserstoff; Eisen gibt unter ähnlichen Bedingungen das 7fache, Nickel das 12fache Volumen Wasserstoff wieder ab. Erhitzt man Tantaldraht von 0,3 mm Durchmesser im Wasserstoff auf  $800^{\circ}$  und kühlt dann langsam auf  $+15^{\circ}$  ab, so werden für 1 g Tantal gegen 47 ccm Wasserstoff gebunden. Die Löslichkeit von Wasserstoff im Platin ist viel geringer als im Kupfer, Nickel oder Eisen, steigt aber viel schneller mit der Temperatur an als bei diesen Metallen und beträgt für 100 g Platindraht von 0,3 mm Dicke bei  $1136^{\circ} = 0,036$ , bei  $1239^{\circ} = 0,055$ , bei  $1342^{\circ} = 0,084$  mg Wasserstoff. Deshalb dringt Wasserstoff bei heller Rotglut durch die 1,1 mm dicke Wand eines Platinrohres, pro 1 qm zu 490 ccm in einer Minute, durch, und Schmiedeeisen ist gegen Wasserstoff bei Rotglut 270 mal durchlässiger als gegen Kohlenoxyd. Hierauf beruht die große Schwierigkeit, mit Wasserstoff unter Druck bei höheren Temperaturen zu arbeiten, wie dies z. B. die technische Ammoniaksynthese erfordert.

Während in den eben erwähnten Fällen der Wasserstoff nach Art eines flüchtigen Metalles sich mit den betreffenden Metallen legiert, bildet er mit Natrium oder Kalium bei ungefähr  $350^{\circ}$  kristallisierte Verbindungen, Hydride, wie  $\text{KH}$ ,  $\text{NaH}$ , und mit Lithium vereinigt er sich unter bedeutender Wärmeentwicklung zu  $\text{LiH}$ . Calcium verbrennt im Wasserstoff von  $400^{\circ}$  an und bildet unter starkem Erglühen das Calciumhydrid,  $\text{CaH}_2$ .

Die wichtigste Eigenschaft des Wasserstoffs ist seine Brennbarkeit. Läßt man reinen, aus Zink und Salzsäure entwickelten und mit Natronlauge sowie mit Kaliumpermanganat gewaschenen Wasserstoff (Fig. 14) aus einer oben platinierten Metallröhre ausströmen, so entzündet er sich zunächst nicht, sondern erst,

Fig. 14.



Brennbarkeit von Wasserstoff.

nachdem er auf die Entzündungstemperatur von  $590$  bis  $600^{\circ}$  durch einen anderen brennenden Körper gebracht wurde. Hierbei verbrennt der Wasserstoff mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser, wie man leicht erkennt, wenn man ein größeres trockenes Becherglas mit der Öffnung nach unten über die Flamme hält. Als bald zeigt sich an den Glaswänden ein aus Wassertröpfchen bestehender Beschlag. Diese Vereinigung zu Wasser ist von einer sehr bedeutenden Wärmeentwicklung begleitet, so daß auf 1 g verbrannten Wasserstoff = 11,2 Liter 34,5 große Calorien entwickelt werden, das ist so viel Wärme, als 34,5 kg Wasser brauchen, um von  $14,5^{\circ}$  auf  $15,5^{\circ}$  erwärmt zu werden. Infolgedessen ist die Flamme sehr heiß, so daß ein hineingehaltener dünner Platindraht gelb glüht und ein Stückchen eines Gasglühstrumpfes blendend weißes Licht ausstrahlt. Die größte Hitze, von ungefähr  $2000^{\circ}$ , findet man am Beginn des oberen Drittels der Flamme, etwas außerhalb der Mitte. Trotz dieser hohen Temperatur leuchtet die Wasserstoffflamme nur schwach bläulich, wie



denn allgemein Gase durch bloße Temperaturerhöhung viel weniger als feste Stoffe (vgl. Platindraht, Glühstrumpf) zur Lichtaussendung gebracht werden können. Um diese bei Gasen zu bewirken, unterwirft man sie dem Einfluß elektrischer Entladungen in einer Plückerschen Röhre (Fig. 15). Damit die Entladung durchgehen kann, muß der Druck des Gases bis auf wenige Millimeter erniedrigt werden, was man

Fig. 15.



Plückerröhre mit  
Aluminiumelektroden  
für elektrische Ent-  
ladungen in Gasen.

mittels einer Quecksilberluftpumpe erreicht. Läßt man den hochgespannten Strom eines kleineren Funkeninduktors aus den Elektroden durch das Gas treten, so leuchtet die Kapillare in der Mitte des Rohres mit einem für das betreffende Gas charakteristischen Licht; bei Wasserstoff ist dieses Leuchten rötlich. Zerlegt man das Licht mit dem Spektralapparat, so findet man für Wasserstoff besonders vier starke Linien von den Wellenlängen in  $10^{-9}$  mm:  $H\alpha = 6565$ ,  $H\beta = 4863$ ,  $H\gamma = 4342$ ,  $H\delta = 4103$  (s. Tafel I: Spektren der Hauptgase).

Mittels dieser Spektren lassen sich noch äußerst geringe Mengen mancher Gase nachweisen, z. B. von Wasserstoff noch  $10^{-15}$  g, und auf diesem Wege erhalten wir Kunde von der Gegenwart des Wasserstoffs auf den fernsten Weltkörpern, wie schon beim Vorkommen des Wasserstoffs erwähnt wurde.

Weil der Wasserstoff bei der Verbrennung selbst Sauerstoff verbraucht, kann er natürlich die Verbrennung einer Kerze oder dergleichen nicht unterhalten. Bringt man ein hohes zylindrisches Glasgefäß über die Ausströmungsöffnung eines Wasserstoffapparates, und zwar mit der Mündung nach unten, so verdrängt der leichtere Wasserstoff die schwerere Luft, und das Gefäß füllt sich mit Wasserstoff. Bringt man dann ein Wachskerzenchen von unten her in den Zylinder, so brennt der Wasserstoff an der Mündung, aber die Kerze im Inneren erlischt, wie dies die Fig. 16 zeigt.

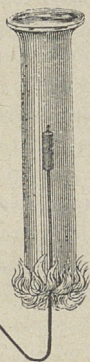
Brennt der Wasserstoff in Luft, so bietet ihm diese den Sauerstoff nur in verdünnter Form, so daß die entwickelte Wärme durch den anwesenden Stickstoff auf ein größeres Gasquantum sich verteilt und dadurch die Temperatur erniedrigt wird. Deshalb erreicht man viel höhere Hitze, wenn man konzentrierten oder reinen Sauerstoff dem Wasserstoff zuführt, was man im Knallgasgebläse mittels des Daniellschen Hahnes erreicht (Fig. 17). Man führt durch *c* und *a* den Wasserstoff, am besten aus einer Wasserstoffbombe, durch *b* den Sauerstoff, voneinander getrennt, der gemeinsamen Öffnung *o* zu. Mittels dieses Knallgasgebläses schmilzt man in der Technik Platin, Schmelzpunkt



1755°, selbst Aluminiumoxyd, Schmelzpunkt 2010°, für künstlichen Korund, Saphir oder Rubin nach dem Verfahren von Verneuil, bringt Stahl oder auch Schmiedeeisen zum lokalen Schmelzen oder in Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff zum Verbrennen, worauf das autogene Schweißen und Schneiden beruht (siehe auch bei Acetylen).

Richtet man die Spitze einer kleinen Knallgasflamme gegen eine Kalkplatte, so strahlt diese intensiv weißes Licht aus (Drummonds Kalklicht). Neuerdings dienen hierfür Zirkondioxydblättchen, die nicht bloß haltbarer sind, sondern auch noch helleres weißeres Licht liefern als die Kalkplatte.

Fig. 16.



Erlöschen einer Kerze im Wasserstoffgas.

Bei allen Versuchen, die auf der Verbrennung des Wasserstoffs beruhen, hat man mit größter Vorsicht darauf zu achten, daß nicht vor der Entzündung sich dem Wasserstoff schon Luft oder gar reiner Sauerstoff beimengt, weil sonst die Verbrennung innerhalb des Gasgemisches äußerst schnell und mit explosiver Gewalt erfolgt. Deshalb stülpt man vor dem Anzünden des einem Wasserstoffentwicklungsapparat entströmenden Gases über die Austrittsöffnung ein Reagenzröhrchen, verschließt dieses mit dem Daumen und hält es, die Öffnung immer nach unten, dann gegen eine Flamme. Ist noch Luft in dem Apparat, so brennt der Wasserstoff nicht ruhig, sondern es schlägt eine Flamme mit pfeifendem Geräusch durch das Innere des Röhrchens.

Die untere Grenze\* der Entzündbarkeit feuchter Luftgemische von Normaldruck ermittelte neuerdings Coward für Wasserstoff zu 4,1 Proz., für Methan zu 5,3 Proz., für Kohlenoxyd zu 12,5 Proz., woraus hervorgeht, daß der Wasserstoff in dieser Hinsicht zu den gefährlichsten Gasen gehört.

Unter Knallgas selbst versteht man die zur vollständigen Verbrennung günstigste Mischung von 2 Raumteilen Wasserstoff mit 1 Raumteil Sauerstoff. Am einfachsten erhält man diese durch Elektrolyse des Wassers in Gegenwart von 10 Proz. Schwefelsäure in dem in Fig. 18 abgebildeten Knallgasentwickler.

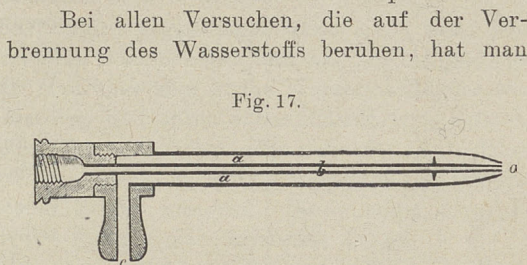
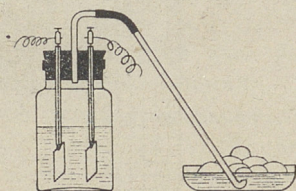


Fig. 17.

Daniellscher Hahn.

mit größter Vorsicht darauf zu achten, daß nicht vor der Entzündung sich dem Wasserstoff schon Luft oder gar reiner Sauerstoff beimengt, weil sonst die Verbrennung innerhalb des Gasgemisches äußerst schnell und mit explosiver Gewalt erfolgt. Deshalb stülpt man vor dem Anzünden des einem Wasserstoffentwicklungsapparat entströmenden Gases über die Austrittsöffnung ein Reagenzröhrchen, verschließt dieses mit dem Daumen und hält es, die Öffnung immer nach unten, dann gegen eine Flamme. Ist noch Luft in dem Apparat, so brennt der Wasserstoff nicht ruhig, sondern es schlägt eine Flamme mit pfeifendem Geräusch durch das Innere des Röhrchens.

Fig. 18.

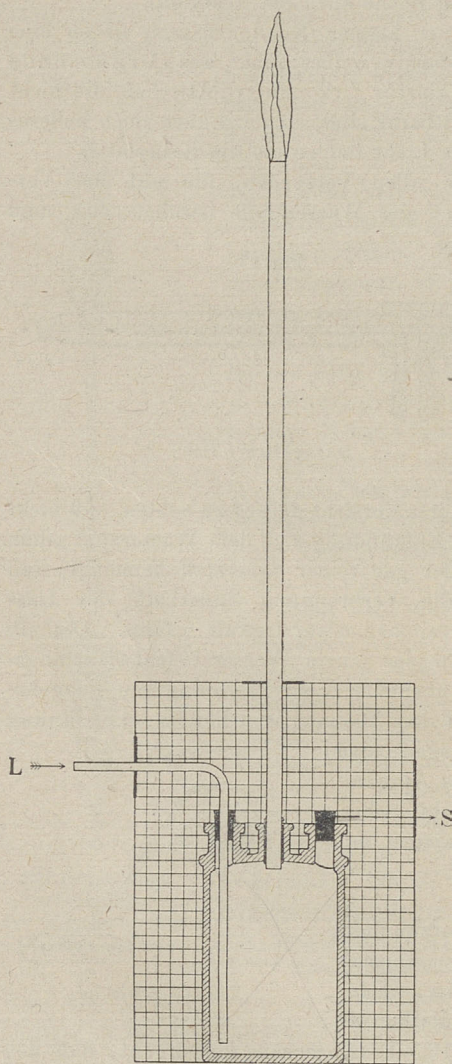


Knallgasentwickler.



Um die Explosion des Knallgases gefahrlos vorführen zu können, füllt man in das Schälchen eine mäßig starke Seifenlösung, so daß das entweichende Gas in Form von Seifenblasen sich ansammelt. Sind

Fig. 19.



Apparat zur Vorführung der  
Wasserstoffexplosion.

deren genug entstanden, dann entfernt man den Entwickler und berührt die Seifenblasen mit einem brennenden Span, worauf sofort mit lautem Knall das Gas zu Wasser verbrennt. Hierbei wird die Verbrennungswärme des Wasserstoffs von 34,5 Cal. für 1 g Wasserstoff in weniger als  $\frac{1}{1000}$  Sekunde frei, und dieser in äußerst kurzer Zeit stattfindende Energieaustritt bedingt die Explosion (Näheres siehe unter Sprengstoffen).

Um zu zeigen, wie eine Wasserstoff- oder auch eine Leuchtgasexplosion zustande kommt, bedient man sich der beifolgenden Versuchsanordnung (Fig. 19).

Eine dreifach tubulierte Flasche steht unter einem Drahtkorb, damit im Falle der Zertrümmerung die Splitter keinen Schaden anrichten können. Zunächst leitet man bei L Leuchtgas oder Wasserstoffgas ein und, nachdem die Luft verdrängt ist (Prüfung siehe vorhin), zündet man das Gas am oberen Rohrende an. Nun schließt man die Gaszufuhr und nimmt durch eine seitliche Öffnung im Drahtkorb den Stopfen S heraus, so daß Luft in die Flasche dringen kann. Bald darauf sieht man, wie die Flamme sich in die Öffnung

des oberen Glasrohres zurückzieht und, weil sie keine Luft mehr von außen braucht, in dem Rohr herunterläuft. Die Geschwindigkeit, mit der sich diese „Inflammation“ fortbewegt, hängt von der Weite des Rohres



sowie von dem Mischungsverhältnis der Gase ab, erreicht aber höchstens 30 m in der Sekunde. Sowie diese Inflammation in der Flasche angelangt ist, folgt mit lautem, dröhnendem Schlag die Explosion, auch Detonation genannt. Diese pflanzt sich mit der Geschwindigkeit der Schallwellen in dem Gas fort, so daß bei reinem Knallgas eine Strecke von 2800 m in einer Sekunde detoniert. Die Höchsttemperatur bei der Explosion erreicht gegen  $3350^{\circ}$  und der Höchstdruck 20 Atmosphären.

Bei obiger Versuchsanordnung ist das Gemisch durch den Stickstoff der Luft stark verdünnt, so daß die Explosion viel schwächer ausfällt als bei Knallgas selbst.

Wie empfindlich Gasflammen gegen Schallwellen sind, kann man an der chemischen Harmonika wahrnehmen, die aus der Akustik bekannt sein dürfte. Hält man über eine kleine Wasserstoffflamme eine trockene, etwa 1 cm weite, oben und unten offene Glasröhre, so entsteht ein eigentümlich singender Ton, der höher oder tiefer ist, je nachdem die Glasröhre tiefer oder höher gehalten wird. Stets muß die Wasserstoffflamme im Inneren des Rohres brennen. Dieses bildet dann die Klangröhre einer Pfeife, die Flamme die vibrierende Zunge.

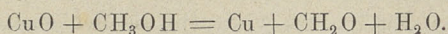
Auf der abgemilderten Verpuffung von Wasserstoff oder anderen verbrennbaren Gasen und Dämpfen im Gemisch mit Luft beruhen unsere heutigen Explosionsmotoren (siehe auch bei Methan und Leuchtgas).

**Reduktionserscheinungen.** Weil der Wasserstoff sich unter großer Energieentwicklung mit dem Sauerstoff verbindet, nimmt er bei erhöhter Temperatur vielen Oxyden den Sauerstoff weg: er reduziert diese.

Leitet man trockenen Wasserstoff über gepulvertes Eisenoxyd, so wird dieses schon bei  $250^{\circ}$  zum Oxyduloxyd, bei  $500^{\circ}$  zum Oxydul und bei  $600^{\circ}$  zum Metall reduziert.

Kupferoxyd wird bei  $135$  bis  $140^{\circ}$  schon zum Metall reduziert, und auf diesem Wege bestimmt man nach  $\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$  in der organischen Elementaranalyse neben dem Kohlenstoff auch den Wasserstoff durch Wägung als Wasser in einem Chlorcalciumrohr.

Sehr einfach kann man die oxydierende Wirkung des Sauerstoffs und die reduzierende des Wasserstoffs zeigen, wenn man eine Kupferdrahtnetzrolle mit dem Gebläsebrenner so erhitzt, daß die Luft möglichst zum erhitzten Metall treten kann. Dieses wird schwarz wegen der Bildung von Kupferoxyd. Hält man danach die Rolle in das Innere einer großen Wasserstoff- oder auch Leuchtgasflamme, so wird sie unter Reduktion zu Metall glänzend rot. Man kann auch die schwach glühende oxydierte Rolle in ein Reagenzglas tauchen, auf dessen Boden sich etwas Asbest und einige Tropfen Methylalkohol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , befinden. Dieser reduziert das Oxyd mittels eines Teiles seines Wasserstoffs zu hellrotem Kupfer, während er selbst zu Formaldehyd oxydiert wird:

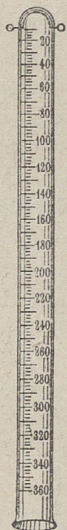




Je edler die Metalle sind, um so leichter werden ihre Oxyde vom Wasserstoff reduziert, um so niedrigere Temperaturen sind hierfür erforderlich, wie wir später noch sehen werden.

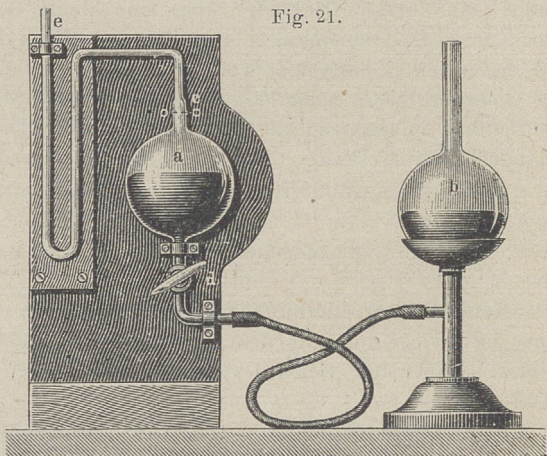
**Die Lehre von den Gasmolekülen, die Formel des Wassers und die Grundlage der Atomgewichte.** Um das Volumenverhältnis zu bestimmen, in dem sich Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser verbinden, läßt man ein bestimmtes Volumen reinen Wasserstoff, z. B. 10 ccm, mit einem mäßigen Überschuß an Luft, z. B. 40 ccm, im geschlossenen Raum verpuffen, mißt die danach eingetretene Volumenverminderung, in diesem Falle  $\equiv 15$  ccm, und bestimmt den im Gasrest noch vor-

Fig. 20.



Eudiometer.

Fig. 21.



Explosionspipette.

handenen Sauerstoff. Zieht man diesen von dem in der verwendeten Luft anfangs gegebenen Sauerstoff ab, nämlich  $8,32 - 3,32$ , so ergibt sich der Sauerstoffverbrauch  $\equiv 5,0$  ccm. Zur Ausführung solcher Bestimmungen verwendete man früher sogenannte Explosionseudiometer, während man gegenwärtig die Explosionspipette nach Hempel vorzieht; in der Zeichnung (Fig. 22) befindet sich oberhalb *e* ein Quetschhahn, auf den die Kapillare *c* und der Explosionsraum *a* folgt; *b* ist das zum Heben und Senken dienende Niveaufaß.

Als Sperrflüssigkeit nimmt man Wasser oder für genaueres Arbeiten Quecksilber. Man mischt den Wasserstoff und die Luft in einer Gasbürette (siehe bei Sauerstoff), treibt das Gemisch durch *e* nach *a*, das zuerst ganz mit Wasser oder Quecksilber gefüllt sein muß, schließt den oberen Quetschhahn und den Glashahn *d* und läßt bei *o*, zwischen den Enden der eingeschmolzenen Drähte, den Funken eines kleinen Induktionsapparates überschlagen, wodurch die Verpuffung ausgelöst wird. Dann treibt man den Gasrest wieder in die Meßbürette zurück, mißt



das Volumen und erfährt so die infolge der Verpuffung eingetretene Abnahme.

Daß man nicht reines Knallgas, sondern eine durch Stickstoff und überschüssige Luft stark verdünnte Mischung verpuffen läßt, hat seinen Grund darin, daß die Glasgefäße durch die heftige Explosion von reinem Knallgas zertrümmert werden würden.

Vermindert man den Druck des Knallgases unter 146 mm, so kann durch elektrische Funken keine Explosion mehr hervorgerufen werden, dergleichen wenn man weniger als 8,2 Vol. Knallgas mit Sauerstoff oder weniger als 15,9 Vol. Knallgas mit Wasserstoff auf 100 ccm unter normalem Druck verdünnt (Franz Fischer).

Man kann demnach die Explosionswirkung von Knallgas auch durch Druckverminderung oder durch einen Überschuß an Wasserstoff oder Sauerstoff schwächen, solange man innerhalb der angegebenen Verdünnungsgrenzen bleibt.

Wir erfahren auf diese Weise, daß 2 Vol. Wasserstoff (vgl. oben 10 ccm) mit 1 Vol. Sauerstoff (vgl. oben 5 ccm) sich zu Wasser verbinden, und da wir dessen Menge feststellen können, läßt sich leicht berechnen, daß dieses Wasser als Wasserdampf 2 Vol. (nach obigen Mengen 10 ccm) einnimmt, wenn wir die Temperatur so hoch wählen (über 100°), daß das Wasser nicht wie hier flüssig wird, sondern als Dampf verbleibt.

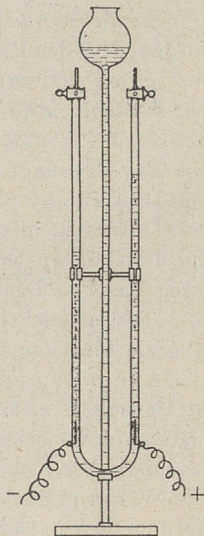
Zur Bestätigung dieses für die folgenden Betrachtungen höchst wichtigen Ergebnisses überzeugen wir uns ferner noch davon, daß auch bei der elektrolytischen Zersetzung des mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Wassers in dem beistehend abgebildeten Apparat von Hofmann an der Kathode 2 Raumteile Wasserstoff auftreten, wenn an der Anode 1 Raumteil Sauerstoff entwickelt wurde.

Übereinstimmend kommen wir zur Grundgleichung der Chemie:  
 $2 \text{ Vol. Wasserstoff} + 1 \text{ Vol. Sauerstoff liefern oder stammen aus } 2 \text{ Vol. Wasserdampf.}$

Auch in allen anderen Fällen, wo gasförmige Stoffe sich miteinander verbinden, geschieht dies nach einfachen Volumenverhältnissen, und das Volumen der entstandenen Verbindung steht, wenn gasförmig, ebenfalls in einem einfachen Zahlenverhältnis zu dem ihrer Komponenten (Ausgangsstoffe).

Dies ist das Gesetz von Gay-Lussac und Humboldt.

Fig. 22.



Hofmanns Apparat zur Elektrolyse des Wassers.



Ein ähnliches Beispiel bietet die Entstehung (oder Zersetzung) von Chlorwasserstoff aus Chlorgas und Wasserstoffgas; hier gilt die Beziehung: 1 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Chlorgas liefern oder stammen aus 2 Vol. Chlorwasserstoffgas.

Zur Erklärung dieser Tatsache, daß die Verbindungen der Gase stets nach sehr einfachen Volumenverhältnissen erfolgen, stellte Avogadro 1811 auf Grund von damals schon in der Physik bekannten Vorstellungen über das Wesen der Gase die Hypothese auf, daß sämtliche Gase unter gleichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes in gleichen Volumteilen die gleiche Anzahl Gasteilchen enthalten.

Zu dieser Ansicht gelangt man auch ohne Kenntnis der chemischen Vorgänge bei den Reaktionen der Gase aus dem gleichartigen Verhalten der Gase gegen Änderungen des Druckes und der Temperatur. Alle Gase, so sehr sie auch stofflich voneinander sich unterscheiden, folgen dem Gesetz von Boyle-Mariotte:  $\text{Druck} \times \text{Volumen} = \text{konstant}$ , und dem Gesetz von Gay-Lussac:  $\text{Volumen bei } t^\circ = \text{Volumen bei } 0^\circ (1 + 0,003663 t)$ .

Dies zwingt zu dem Schluß, daß der physikalische Bau der Gase, trotz ihrer chemisch-stofflichen Verschiedenheit, stets der gleiche sei, und dies können wir uns nur so auslegen, daß die Zahl der Gasteilchen unter gleichen Druck- und Temperaturbedingungen stets dieselbe ist.

Die Gasteilchen nennen wir Gasmoleküle, von moles die Masse, molécule kleinster Teil.

Avogadro überschrieb seine im Journal de Physique, Paris 1811, erschienene Arbeit: „Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps et les proportions selon lesquelles elles entrent dans les combinaisons.“

Wie groß die Zahl der Gasmoleküle z. B. in einem Liter ist, bleibt für uns zunächst gleichgültig, wir wollen sie mit  $n$  bezeichnen. Dann erhalten die beiden vorstehenden Gleichungen die folgende Form:

1.  $2\ n\text{-Mol. Wasserstoff} + 1\ n\text{-Mol. Sauerstoff} \rightleftharpoons 2\ n\text{-Mol. Wasserdampf.}$
2.  $1\ n\text{-Mol. Wasserstoff} + 1\ n\text{-Mol. Chlorgas} \rightleftharpoons 2\ n\text{-Mol. Chlorwasserstoff.}$

Durch Division mit  $n$  fällt diese Zahl auf beiden Seiten fort, und so vereinfachen sich diese Gleichungen zu

1.  $2\ \text{Mol. Wasserstoff} + 1\ \text{Mol. Sauerstoff} \rightleftharpoons 2\ \text{Mol. Wasserdampf;}$
2.  $1\ \text{Mol. Wasserstoff} + 1\ \text{Mol. Chlorgas} \rightleftharpoons 2\ \text{Mol. Chlorwasserstoff.}$

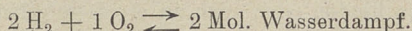
Nach 1 liefert 1 Mol. Sauerstoff 2 Mol. Wasserdampf, es muß deshalb das Sauerstoffmolekül sich in 2 oder ein Multiplum von 2 At.<sup>1)</sup> spalten.

Nach 2 liefert 1 Mol. Wasserstoff 2 Mol. Chlorwasserstoff, es muß deshalb auch das Wasserstoffmolekül sich in 2 oder ein Multiplum von 2 At. spalten.

<sup>1)</sup> Über die Lehre von den Atomen siehe weiter vorn bei Sauerstoff.



Da wir in allen bis jetzt untersuchten Umsetzungen von Wasserstoff bzw. Sauerstoff niemals ein Multiplum von 2 annehmen müssen, um die Volumenverhältnisse entsprechend zu deuten, halten wir die Zahl 2 selbst für richtig. Das Wasserstoffatom bezeichnen wir mit H, das Sauerstoffatom mit O und demgemäß ihre Gasmoleküle mit  $H_2$  bzw.  $O_2$ . Dann wird Gleichung 1



In den 2 Mol. Wasserdampf muß dieselbe Anzahl von Wasserstoff- bzw. Sauerstoffatomen vorhanden sein wie in den Ausgangsstoffen, sonst wären ja bei der Bildung des Wassers oder bei seiner Zersetzung Atome zerstört oder geschaffen worden, was gegen den Atombegriff und gegen das Gesetz von der Erhaltung der Materie verstoßen würde.

Demnach muß 1 Mol. Wasserdampf 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff erhalten, und die Formel für das gasförmige Wasser ergibt sich zu  $H_2O$ .

Ob im flüssigen oder festen Zustande dieselben Wassermoleküle enthalten sind, erscheint mehr als fraglich. Wir können annehmen, daß in der Nähe des Nullpunktes Doppelmoleküle  $(H_2O)_2$  vorhanden sind; aber für unsere chemischen Betrachtungen spielt dies keine Rolle, weil bei Umsetzungen die komplizierteren, polymeren Wassermoleküle in die einfachen aufgespalten werden, ebenso wie dies unter dem Antrieb der Wärme schon bei  $50^0$  und sicher vollkommen bei  $100^0$  geschieht.

**Ableitung der Atomgewichte. Äquivalentgewicht.** Wie die Frage nach der absoluten Zahl der Moleküle in einem Liter Gas, so hat auch die Frage nach dem absoluten Gewicht der Atome für uns kein unmittelbares Interesse. Jedenfalls ist das absolute Gewicht der Atome sehr klein, weil, wie früher angegeben wurde, in 1 g Wasserstoff 635 000 Trillionen Atome enthalten sein dürften, so daß wir zu äußerst kleinen Gewichten gelangen müßten, wenn wir das Gramm als Einheit beibehalten wollten. Zudem ist diese Zahl nur aus theoretisch recht komplizierten Berechnungen abgeleitet und nicht so genau bestimmbar, daß wir hierauf unsere Atomgewichte gründen dürften. Wir wählen uns deshalb eine chemische Einheit an Stelle des aus dem Gewicht eines Kubikzentimeters Wasser abgeleiteten Grammes.

Nun ist der Wasserstoff das leichteste von allen Gasen, und nach dem Vorhergehenden müssen wir schließen, daß seine Moleküle und weiterhin auch seine Atome leichter sind als die aller uns bekannten Stoffe. Deshalb wählen wir das Gewicht von einem Wasserstoffatom als unsere Einheit für die Berechnung der Atomgewichte und definieren diese folgenderweise:

Das Atomgewicht gibt an, wievielmals so schwer das betreffende Atom wiegt als 1 At. Wasserstoff.

Wollen wir nun das Atomgewicht des Sauerstoffs ableiten, so müssen wir wissen, in welchem Gewichtsverhältnis dieser mit dem Wasserstoff im Wasser enthalten ist. Hierfür ergaben die genauesten



Bestimmungen der neuesten Zeit übereinstimmend, daß auf 1 g Wasserstoff 7,94 g Sauerstoff treffen.

Dieses Gewicht Sauerstoff nennt man, unabhängig von jeder Theorie, das Äquivalentgewicht des Sauerstoffs, und weiterhin versteht man unter dem Äquivalentgewicht irgendeines einheitlichen Stoffes, sei es ein Element oder eine Verbindung, die Menge, welche 1 g Wasserstoff zu binden oder auch zu ersetzen vermag, oder kürzer, die sich mit 1 g Wasserstoff umsetzt.

Das Äquivalentgewicht (von gleichwertig übersetzt) ist demnach eine rein experimentell ermittelte Größe, deren man sich bei chemischen Rechnungen, zumal in der Titrieranalyse, bedient, ohne irgendwelche theoretische Voraussetzung.

Aus der Analyse wissen wir, daß im Wasser eine Menge Sauerstoff enthalten ist, die 7,94mal so schwer ist als der darin enthaltene Wasserstoff. Die in einem Mol Wasser  $\text{OH}_2$  enthaltene Menge Sauerstoff, nämlich 1 At. Sauerstoff, ist demnach  $2 \times 7,94 = 15,88$  mal so schwer als 1 Wasserstoffatom, d. h. 15,88 ist das Atomgewicht des Sauerstoffs.

Wie man sieht, kommt diese Zahl der ganzen Zahl 16 ziemlich nahe, und weil man die Äquivalentgewichte und weiterhin die Atomgewichte viel öfters aus der Analyse von Sauerstoff- als aus der von Wasserstoffverbindungen mit größtmöglicher Genauigkeit ableiten kann, mithin meistens auf das Atomgewicht des Sauerstoffs bei den Rechnungen zurückkommen muß, ist man fast allgemein dahin übereingekommen, dieses genau = 16,00 zu setzen und dafür dem Wasserstoff das Atomgewicht von 1,008 zuzuweisen.

Obwohl damit, streng genommen, unsere Grundlage für die Atomgewichte etwas verschoben wurde, erreicht man damit den Vorteil, daß unsere Äquivalent- bzw. Atomgewichte, weil sie meist direkt aus dem Verbindungsverhältnis mit dem Sauerstoff sich ergeben, nicht abhängig sind von dem vielleicht doch trotz aller Übereinstimmung der neueren Forschungsergebnisse nicht ganz sicheren Wert des Zahlenverhältnisses, in dem sich der Sauerstoff mit dem Wasserstoff verbindet.

Auch nähern sich bei der Grundlage von Sauerstoff = 16 die Atomgewichte einiger besonders wichtiger Elemente, wie zumal das des Kohlenstoffs = 12,005, so weit ganzen Zahlen, daß hierdurch eine nicht unwesentliche rechnerische Erleichterung geschaffen wird.

**Valenz oder Wertigkeit.** Da wir keine sicher definierte Verbindung kennen, in der 1 At. Wasserstoff mit mehr als 1 At. eines anderen Elementes verbunden ist, setzen wir die zahlenmäßige Bindungsfähigkeit des Wasserstoffatoms = 1.

Das Sauerstoffatom bindet im Wasser  $\text{H}_2\text{O}$  zwei Wasserstoffatome, äußert somit zwei Bindungseinheiten oder, wie man sich zumeist ausdrückt, zwei Wertigkeiten, auch Valenzen genannt. Der Sauerstoff ist im Wasser zweiwertig.



Allgemein definiert man als Wertigkeit oder Valenz eines Atoms die Zahl von Wasserstoffatomen, die von diesem gebunden oder durch dieses aus einer Bindung, z. B. aus dem Wasser, verdrängt, ersetzt werden können. Unter Äquivalentgewicht versteht man diejenige Menge eines Stoffes, die sich mit 1 g Wasserstoff zu verbinden oder die 1 g Wasserstoff zu ersetzen vermag.

**Molekulargewichte.** Nach dem Vorhergehenden sind die Gasmoleküle die kleinsten Teilchen eines Elementes oder einer Verbindung, die wir im Gaszustande oder sonst im Zustande der Verdünnung des betreffenden Stoffes anzunehmen haben. Um die Gewichte dieser Moleküle auszudrücken, nehmen wir dieselbe Einheit, wie sie uns für die Atomgewichte diene, nämlich das Gewicht eines Wasserstoffatoms. Auch wenn wir das Atomgewicht des Sauerstoffs genau  $= 16,00$  und damit das des Wasserstoffs  $= 1,008$  setzen, können wir in erster Annäherung  $H = 1$  annehmen.

Das Molekulargewicht des Wasserstoffs ist dann 2, weil das Molekül aus 2 At. ( $= H_2$ ) besteht. Das Molekulargewicht des Sauerstoffs ist 32, weil das Molekül 2 At. ( $= O_2$ ) enthält, und das Molekulargewicht des Wassers  $H_2O$  ergibt sich als die Summe von  $16 + 2 = 18$ .

Wir können aber die Molekulargewichte gasförmiger Stoffe auch unabhängig von der Kenntnis ihrer Zusammensetzung nach rein physikalischen Methoden bestimmen, und zwar zunächst aus der **Gas- bzw. Dampfdichte**, d. h. dem Gewichte der Volumeinheit.

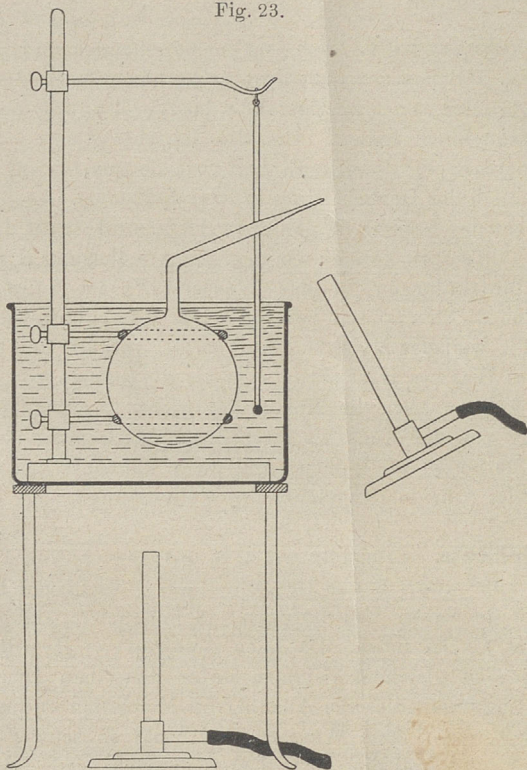
**Dampfdichte.** Ermitteln wir z. B. das Gewicht von 1 Liter Wasserdampf bei  $150^\circ$  und 760 mm Druck und das Gewicht von 1 Liter Wasserstoff unter denselben Bedingungen, so finden wir, daß ersteres 9mal so groß ist als letzteres. Da nach Avogadros Hypothese alle Gase und Dämpfe in gleichem Volumen unter denselben Druck- und Temperaturbedingungen dieselbe Anzahl von Molekülen enthalten, sagt uns diese Zahl 9, daß 1 Mol. Wasserdampf 9mal so schwer ist als 1 Mol. Wasserstoff, und weil dieses  $= 2$  angenommen wird, folgt hieraus das Molekulargewicht des Wasserdampfes  $= 18$ .

Zur Dampfdichtebestimmung dienen: 1. Die Methode von A. W. Hofmann, nach der eine abgewogene Menge der Substanz über dem Quecksilber einer Barometeröhre durch äußere Dampfheizung unter vermindertem Druck verdampft und das Volumen des Dampfes unmittelbar abgelesen wird. 2. Die Methode von Dumas (s. Fig. 23). Hier wird in einem eng ausgezogenen Rundkölbchen die eingefüllte Substanz durch das Heizbad verdampft und dadurch die Luft aus dem Kölbchen verdrängt. Sobald die Substanz vollkommen vergast ist, wird oben abgeschmolzen und nach dem Abkühlen das Glasgefäß samt dem gasförmigen und flüssigen oder festen Inhalt gewogen (a). Darauf wird die zugeschmolzene Spitze geöffnet, das Glas leer (b) und dann nach Füllung mit Quecksilber oder Wasser gewogen (c). Aus  $a - b$  erfährt man das Gewicht



der unter dem äußeren Barometerstand vergast gewesenen Stoffmenge, aus  $c - b$  das Gewicht der den gleichen Raum einnehmenden Quecksilbermenge bzw. Wassermenge und hieraus durch Division mit dem spezifischen Gewicht des Quecksilbers oder Wassers das vorher vom Gas eingenommene Volumen. Die Dampfdichte ist dann gleich dem Gewicht  $a - b$  dividiert durch das Volumen.

Fig. 23.



Dampfdichtebestimmung nach Dumas.

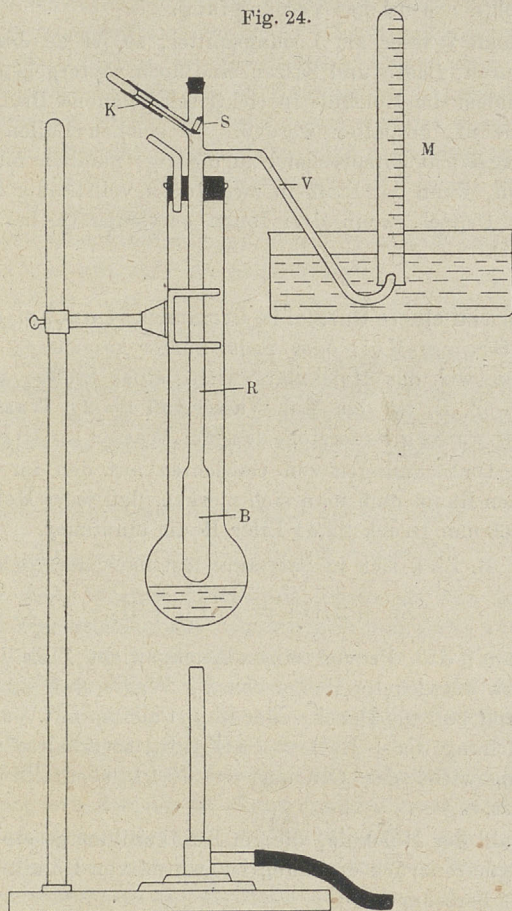
3. Weitaus am meisten bedient sich der Chemiker der Methode von V. Meyer (s. Fig. 24). Hier wird die gewogene Substanz  $S$  in das vorher auf konstante, über dem Siedepunkt liegende Temperatur geheizte Gefäß  $B$  hinabgeworfen, indem der Gummischlauch  $K$  senkrecht gestellt wird. Der entwickelte Dampf verdrängt aus  $B$  durch  $R$  und  $V$  ein ihm gleiches Volumen Luft, das bei  $M$  über Wasser sich ansammelt. Man mißt demnach nicht unmittelbar das Volumen des Dampfes, sondern das diesem entsprechende, auf die Temperatur von  $M$  herabgesunkene Volumen der verdrängten Luft. Ersetzt man das Glasgefäß  $B$  durch ein solches aus Porzellan oder Iridium, so kann man Dampfdichtebestimmungen bis zu  $1500^{\circ}$  und bis zu  $2000^{\circ}$  ausführen, wie dies von V. Meyer, H. Biltz,



W. Nernst und v. Wartenberg geschehen ist. Als Heizbäder dienen: Schwefel, Siedep.  $444^{\circ}$ , Phosphorpentasulfid, Siedep.  $518^{\circ}$ , Zinnchlorür,  $606^{\circ}$ , und weiter hinauf Gasöfen mit Wassergasheizung.

Auch aus der Diffusionsgeschwindigkeit von Gasen durch kapillare Röhren oder kleinste Öffnungen (s. weiter vorn die Bestimmung der Aus-

Fig. 24.



Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer.

strömungsgeschwindigkeit) können wir ihre Molekulargewichte ableiten, wenn wir die Diffusionsgeschwindigkeit des betreffenden Gases mit der des Wasserstoffs unter denselben Bedingungen vergleichen. Denn die Diffusionsgeschwindigkeiten zweier Gase verhalten sich umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus der Dichte, d. h. dem spezifischen Gewicht dieser Gase. Die spezifischen Gewichte der Gase stehen aber, weil die Anzahl der Teilchen im selben Volumen die gleiche ist, im Verhältnis ihrer Molekulargewichte zueinander.

Für feste oder flüssige, nicht unzersetzt verdampfende Stoffe können wir die Molekulargewichte bestimmen aus der Gefrierpunkts-



erniedrigung oder Siedepunktserhöhung, die sie in einem Lösungsmittel bewirken, nach Methoden, die in allen Lehrbüchern der Physik und insbesondere der physikalischen Chemie eingehend behandelt werden. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß durch die Auflösung eines Stoffes in einem Lösungsmittel eine ähnlich weitgehende Aufteilung in die Moleküle erfolgt, wie bei der Verdampfung.

Wählt man Wasser als Lösungsmittel, so ist zu beachten, daß dieses bei Säuren, Basen und Salzen eine noch weitergehende Spaltung hervorruft, indem die Moleküle in elektrisch geladene Bruchstücke, die man Ionen nennt, gespalten werden. In solchen Fällen findet man das Molekulargewicht entsprechend zu niedrig, nämlich nur die Hälfte des erwarteten, wenn der Stoff in zwei Ionen vollständig zerfallen ist, oder nur ein Drittel, wenn drei Ionen entstehen (s. bei Wasser als Lösungsmittel).

### Volumen von einem Gasmol in Grammen. Loschmidtsche Zahl.

Unter einem Gramm-Mol, oder meist kürzer bezeichnet, unter einem Mol verstehen wir das Molekulargewicht eines Stoffes in Grammen ausgedrückt. Z. B. ist das Mol Wasserstoff = 2 g Wasserstoff, das Mol Sauerstoff = 32 g Sauerstoff, das Mol Wasser = 18 g Wasser.

Für die Umrechnungen von Gewichten auf den im Gaszustande eingenommenen Raum muß man sich merken, daß jedes Mol eines Gases bei 0° und 760 mm Druck 22,41 Liter Raum einnimmt.

Wenn z. B. Zink sich in Salzsäure löst nach der Gleichung:



so folgt daraus, daß die von einem Atomgewicht Zink in Grammen = 65,4 g Zink entwickelte Menge von 2 g Wasserstoff 22,41 Liter erfüllt bei 0° und 760 mm Druck; oder wenn Calcium mit Wasser reagiert nach der Gleichung:  $\text{Ca} + \text{H}_2\text{O} = \text{CaO} + \text{H}_2$ , so erhalten wir aus dem Gramm-Atomgewicht des Calciums = 40,1 g ebenfalls 22,41 Liter Wasserstoffgas.

Die Anzahl der Moleküle, die im Kubikmillimeter eines Gases bei 0° und Atmosphärendruck enthalten ist, wurde von Loschmidt (1865) zu  $4,5 \times 10^{16}$  berechnet.

Da 1 cmm Wasserstoff 0,000 09 mg wiegt, folgt für das Gewicht von 1 At. Wasserstoff =  $1,00 \times 10^{-21}$  mg und für das Gewicht eines Gasmoleküls vom Molekulargewicht  $M = M \times 10^{-21}$  mg.

Wie schon früher bemerkt wurde, spielen diese Zahlen in der Experimentalchemie keine Rolle, weil wir als Einheit unserer Atomgewichte nicht das Gramm, sondern das Gewicht von einem Atom Wasserstoff angenommen haben bzw. statt dessen das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16,00 setzten. Bei Besprechung der radioaktiven Erscheinungen werden wir aber von der Loschmidtschen Zahl noch Gebrauch machen.



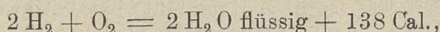
**Trägheit der Gasmoleküle, Katalyse, Status nascendi.** Wenn wir Knallgas bei gewöhnlicher Temperatur in Glasgefäßen aufbewahren, so findet auch nach Monaten keine merkliche Wasserbildung statt. Diese Trägheit der beiden Gase Wasserstoff und Sauerstoff muß auffallen, wenn wir uns vergegenwärtigen, mit welcher Gewalt die Vereinigung nach Berührung mit einer Flamme plötzlich erfolgt. Bestände der gasförmige Sauerstoff und ebenso der Wasserstoff aus freien Atomen, so wäre uns die Trägheit bei gewöhnlicher Temperatur ganz unverständlich. Denn die Energie, die im Knallgas aufgespeichert ist, müßte die Vereinigung der Atome zu Wasser ohne weiteres bewirken.

Wir wissen aber aus dem Vorigen, daß diese Gase nicht aus den freien Atomen, sondern aus Verbindungen der Atome, aus den Molekülen  $O_2$  bzw.  $H_2$  bestehen.

Diese einfachsten Verbindungen, welche Sauerstoff- bzw. Wasserstoffatome bilden, sind nun sehr beständiger Natur, und um sie zu lösen, um also die freien Atome aus den Molekülen abzuspalten, bedarf es eines sehr bedeutenden Energieaufwandes.

Nach J. Langmuir beträgt dieser Energieaufwand zur Spaltung eines Moles Wasserstoff = 2 g für konstanten Druck 90 Cal., für konstantes Volumen 84 Cal., und von derselben Größenordnung dürfte wohl auch der Aufwand für die Spaltung eines Moles Sauerstoff = 32 g sein.

Wenn sich nun Wasser bildet nach der Gleichung:



so setzt sich diese Wärmeentwicklung zusammen aus der Bildungswärme von 2 Wassermolen aus den freien Wasserstoff- und Sauerstoffatomen, vermindert um die Zersetzungswärme von 2 Wasserstoffmolen und 1 Sauerstoffmol. Wir beobachten demnach nur den Überschuß an Energie bei der Wasserbildung über die zur Spaltung der Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle erforderliche Arbeit.

Damit der Vorgang der Wasserbildung einsetzen kann, muß zunächst Trennungsarbeit an den Molekülen des Knallgases verrichtet werden.

Sehr passend vergleicht W. Ostwald solche unter gewissen Bedingungen labile, bei den zunächst gegebenen Verhältnissen aber doch beständige Systeme einem auf die Basis gestellten hohen Prisma. Ehe dieses umfällt und sich auf eine Langseite legt, muß die Arbeit geleistet werden, das Prisma über eine Kante der Basis so weit zu kippen, bis der Schwerpunkt nicht mehr über der Unterkante liegt, sondern über diese hinaus verschoben worden ist.

Bringt man eine Flamme an das Knallgas, so genügt deren Temperatur, um an einem kleinen Teile der zunächst berührten Schicht diese Arbeit zu verrichten. Dieser Teil setzt sich zu Wasser um, und die hierbei nach obiger Gleichung entwickelte Wärme genügt, um weitere Gasschichten zum Umsatz zu bringen usw. Wegen dieser progressiven Steigerung der Wärmeentwicklung und damit der Temperatur braucht

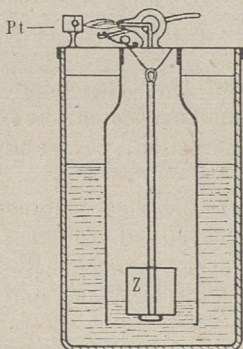


die anfängliche Spaltung der trägen Moleküle in die wirksamen Atome keineswegs beträchtlich zu sein.

Nach J. Langmuir sind im Wasserstoffgas auf 10 000 Mol. bei  $2000^{\circ} = 33$ , bei  $2300^{\circ} = 140$ , bei  $2500^{\circ} = 310$ , bei  $3100^{\circ} = 1700$ , bei  $3500^{\circ} = 3400$  Mol. in die Atome gespalten.

Als Mittel, um die auf dem Molekularzustand der Materie beruhende Trägheit zu beseitigen, verwendet der Chemiker in weitaus den meisten Fällen die Energie der Wärme, weil diese nicht nur die Bewegung der Moleküle als Ganzes steigert, sondern auch die Bewegung

Fig. 25.



Döbereiners Feuerzeug.

der Atome innerhalb der Moleküle erhöht, so daß diese schließlich aus dem Molekularverband gelockert bzw. frei werden.

Ein anderes Mittel, um schon bei niedrigeren Temperaturen Reaktionen in Gang zu bringen oder zu beschleunigen, ist die **Katalyse** (von *κατάλυσις*, Auflösung, Aufhebung).

Sehr schön läßt sich diese zeigen, wenn man an den aus einer Brennröhre in die Luft ausströmenden Wasserstoff ein Stückchen einer ganz dünnen Platinfolie hält, die man vorher mit einigen Tropfen Platinchloridlösung betropft und dann in einer Flamme schwach geglüht hat. Obwohl das Platin beim Heranbringen an den Gasstrom zunächst

die gewöhnliche Temperatur hat, fängt es doch bald zu glühen an und dann brennt der durch das glühende Platin erhitzte Wasserstoff mit Flamme weiter. Hiervon machte schon im Jahre 1823 Döbereiner Gebrauch für sein nebenstehend abgebildetes Feuerzeug (Fig. 25). Dieses enthält einen Zinkblock Z und verdünnte Schwefelsäure, die nach Maßgabe der Ausströmung des Wasserstoffs aus dem oberen Ventil zum Zink treten kann, nach dem Schließen des Ventils aber durch den entwickelten Wasserstoff wieder in den äußeren Raum hinein vom Zink weggedrückt wird. Bei Pt befindet sich lockeres Platin, sogenannter Platinschwamm, gegen den der Wasserstoff beim Öffnen des Ventils tritt, so daß er entzündet.

In noch höherem Grade als das Platin hat das Palladium die Fähigkeit, den Wasserstoff aus dem trägen Zustande in eine aktive Form zu bringen, wovon man neuerdings nach dem Vorgange von Paal ausgedehnten Gebrauch macht zur Reduktion organischer Stoffe.

Sehr hübsch läßt sich diese katalytische Wirkung von Palladium an einem von A. Knapp beschriebenen Experiment vorführen. Wird nämlich Magnesiumpulver mit Wasser übergossen, so entweicht zunächst kein Wasserstoff. Durch Zusatz von etwas Palladiumchlorür wird die Reaktion  $\text{Mg} + \text{H}_2\text{O} = \text{MgO} + \text{H}_2$  ausgelöst und weiterhin der entwickelte Wasserstoff durch das mitemporgewirbelte Palladium an der Luft entzündet.



Diese bis zur Entzündung führende Katalyse von Wasserstoff-Luftgemengen beruht darauf, daß Platin und noch mehr Palladium, wie wir schon früher sahen, zunächst den Wasserstoff lösen. In dieser metallischen Lösung ist der Wasserstoff teilweise in Form seiner Atome anzunehmen, und diese wirken auf den an der Oberfläche adsorbierten (angesaugten) Sauerstoff der Luft unter Wasserbildung. Hierdurch wird Wärme entwickelt und diese genügt bei sehr dünnem Metallblech oder sehr lockerem Metallschwamm, um stellenweise Glut herbeizuführen, so daß die Entzündungstemperatur des Gasgemisches von ungefähr  $600^{\circ}$  erreicht wird.

Wie stark die Reduktionswirkung des Wasserstoffs durch die Lösung im Palladium gefördert wird, kann man zeigen, wenn man Wasserstoffgas zu einer Kupfervitriollösung leitet. Es tritt keine Reduktion ein. Gibt man aber etwas fein verteiltes Palladium hinzu, so scheidet sich bald metallisches Kupfer aus. Leitet man mit viel Luft verdünnten Wasserstoff durch eine Glaskapillare, in der sich ein wenig mit Palladium bedeckter Asbest befindet, so erfolgt schon bei  $140^{\circ}$  die Wasserbildung. Hierauf beruht eine sehr gute Bestimmung des Wasserstoffs in der Gasanalyse. Der Kohlenwasserstoff Methan,  $\text{CH}_4$ , wird bei dieser Temperatur nicht oxydiert.

**Status nascendi.** Hierunter versteht man den Zustand der Stoffe in dem Augenblick ihrer Entstehung. Dieser zeichnet sich durch eine auffallend große Reaktionsfähigkeit aus, die auf der Anwesenheit ungebundener, ungesättigter Teile beruht.

Ein einfacher Fall dieser Art liegt vor in dem aus Wasser oder Säuren austretenden Wasserstoff. Wirkt z. B. Natrium auf Wasser, so wird nach der Gleichung:  $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}$  der Wasserstoff Atom für Atom aus dem Wasser ausgetrieben, und ehe diese Zeit haben, sich zu den Molekülen  $\text{H}_2$  aneinander zu binden, sind sie zeitweilig als freie und darum sehr reaktionsfähige Atome vorhanden. Auch aus Zink und verdünnter Säure wird der Wasserstoff zunächst in Form seiner Atome ausgetrieben und so wohl bei allen Vorgängen, wo aus wässriger Lösung die Wasserstoffentwicklung vor sich geht.

Um den Unterschied in der reduzierenden Wirksamkeit des fertigen molekularen Wasserstoffs gegenüber dem naszierenden zu erkennen, braucht man nur einerseits den einem Kippischen Apparat entnommenen gasförmigen Wasserstoff durch eine Permanganatlösung oder eine angesäuerte Kaliumbichromatlösung zu leiten und andererseits davon getrennt zu diesen Lösungen Zink und verdünnte Schwefelsäure zu geben. Ersterenfalls beobachtet man auch nach Stunden keine Farbenänderung, während im zweiten Falle das Permanganat sehr bald entfärbt und die Chromsäure zu grünem Chromisalz reduziert wird.

Wir werden im folgenden sehr oft von der Eigenart des Status nascendi Gebrauch machen und sehr viele analoge Fälle kennen lernen.



## Wasser, $H_2O$ .

Schmelzpunkt  $\pm 0^0$  bei 1 Atmosphäre Druck,  $+ 0,008^0$  im Vakuum,  $- 20^0$  bei 2000 Atmosphären. Siedepunkt  $+ 100^0$  bei 1 Atmosphäre Druck. Spezifisches Gewicht des Eises bei  $0^0 = 0,9167$ , des Wassers bei  $0^0 = 0,99987$ , bei  $+ 4^0 = 1$ . 1 Liter Wasserdampf wiegt bei  $100^0$  und 760 mm Druck 0,590 g. Prozentische Zusammensetzung des Wassers: 88,81 Sauerstoff, 11,19 Wasserstoff.

Das Wasser ist so allgemein verbreitet und allbekannt, daß es überflüssig erscheint, hierauf an dieser Stelle eingehen zu wollen. Auch die physikalischen Eigenschaften werden in der Physik genügend beschrieben und die chemischen Eigenschaften hängen so sehr von der Natur der darauf wirkenden Stoffe ab, daß davon geeigneten Ortes immer wieder die Rede sein wird.

Wir können uns deshalb hier verhältnismäßig kurz fassen und uns auf die Angabe der wichtigsten Daten beschränken.

Völlig reines Wasser findet sich nirgends in der Natur; denn selbst die atmosphärischen Niederschläge enthalten neben Staubteilchen und Luft etwas Kohlensäure, Ammoniumnitrat und -nitrit, sowie Wasserstoffperoxyd und Spuren von Natriumsalzen gelöst.

Das Meerwasser der großen Ozeane enthält durchschnittlich 3,5 Proz. Salze, darunter größtenteils Kochsalz neben Magnesium- und Kaliumsalzen. Im Quell- und Brunnenwasser finden sich alle die löslichen Bestandteile des Bodens, durch den diese gedrungen sind, insbesondere das die Härte verursachende Calciumbicarbonat und der Gips, bei denen wir darauf noch zurückkommen werden. Das Wasser der Teiche, Seen, Flüsse ist außerdem noch durch Schlammteilchen und niedere Organismen oft so stark verunreinigt, daß es ohne weiteres sich nicht zum Trinken eignet.

Das beste Trinkwasser liefern die Gebirge, wo die kleinen herabrieselnden Bäche reichlich mit Luft gemischt und durch deren oxydierende Wirkung von organischen Stoffen befreit werden. Die meisten großen Städte sind auf das Grundwasser angewiesen, welches, aus größerer Tiefe und dem Untergrunde unbewohnter Gelände geschöpft, bakterienfrei sein kann, da die Erdschichten als Filter wirken. Im großen gebraucht man als Filter ausgedehnte, aus Kies und Sand hergestellte Flächen, welche, mit den feinen Sinkstoffen des Wassers bedeckt, klares Wasser liefern und bei einer Filtrierleistung von nicht über 100 mm Wasserschicht in einer Stunde die Bakterien größtenteils zurückhalten.

Bei kleineren Filtrierapparaten, wie sie insbesondere in heißen Ländern wegen der Infektionsgefahr mit Ruhr, Typhus oder Cholera erforderlich sind, läßt man das Wasser durch Hohlzylinder aus gebrannter Kieselgur (Berkefeld-Filter) oder aus poröser Kohle, sowie aus porösem Ton rinnen.

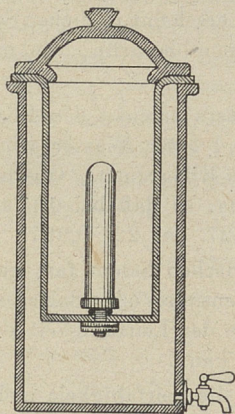


Zum Entfernen gelöster Kalk-, Mangan- oder Eisensalze bedient man sich neuerdings vielfach der Permutitfilter, auf die unter Ton noch zurückgekommen werden soll.

Für chemische Zwecke, insbesondere für analytische Arbeiten, muß das Wasser destilliert werden, wobei in bekannter Weise die nicht flüchtigen Bestandteile zurückbleiben. Aber auch solches Wasser enthält noch als regelmäßige Beimengung Kohlensäure gelöst und außerdem aus den Dichtungsstellen flüchtige organische Zersetzungsprodukte von Fetten oder Schmierölen.

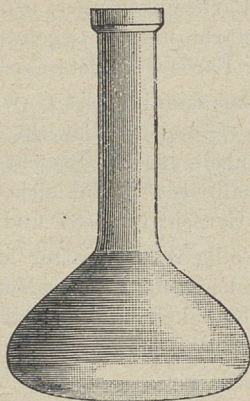
Um auch diese zu entfernen, destilliert man nochmals aus einem Glasgefäß unter Zusatz von Kalilauge und etwas Kaliumpermanganat

Fig. 26.



Steinzeug-Tropffilter. Durch die innere Filterkerze rinnt das Wasser aus dem inneren Gefäß in das äußere.

Fig. 27.



Tonfilter nach Pukall zum Filtrieren von außen nach innen.

und leitet die Dämpfe durch Rohre aus Zinn oder Silber. In Glasgefäßen löst das Wasser etwas Alkalisilikate auf, weshalb man für reinstes Wasser zum Aufbewahren silberne Geräte oder versilberte Glasflaschen verwendet. Kupfer ist für solche Zwecke nicht verwendbar, weil es in Berührung mit Luft kleine Mengen von Kupferhydroxyd an das Wasser abgibt, die sich fast noch empfindlicher als durch chemische Reaktionen an ihrer Giftwirkung auf gewisse Algen, wie Spirogyren, sowie auf die Erreger von Typhus und Cholera nachweisen lassen. Auch die gewöhnlichen Fäulnisinfusorien des Wassers sind so empfindlich gegen solche Spuren von Kupferhydroxyd, daß man durch Wasser, das in kupfernen Vasen steht, Blumen längere Zeit frisch erhalten kann als in Glasgefäßen. Hierfür genügt es übrigens schon, wenn man auf den Boden der Vase eine blanke Kupfermünze gibt, von der man die fettige Schicht durch schwaches Glühen oder durch Abreiben mit Kreide entfernt hat.



Um absolut reines Wasser zu erhalten, muß man den Zutritt der Luft fernhalten, weil nicht nur die Kohlensäure aus der Luft, sondern auch diese selbst sich im Wasser auflöst. 1 Liter Wasser von 0° löst 28,64 ccm Luft auf, die zu 36 Proz. aus Sauerstoff und zu 64 Proz. aus Stickstoff besteht.

Frisch destilliertes Wasser zeigt in 5 m dicker Schicht eine rein himmelblaue Farbe, aber nach dreitägigem Stehen erscheint es hellgrün, etwa wie eine Lösung von Eisenvitriol gefärbt, ohne an Durchsichtigkeit zu verlieren. Dieser Farbumschlag wird durch niedere Organismen, grüne Algen, hervorgerufen, die sich später an den Glaswänden der Gefäße als grüner Schlamm ansetzen. Nach Zusatz von etwas Quecksilberchlorid, das als starkes Gift die niederen Organismen tötet bzw. ihre Entwicklung hindert, behält das frisch destillierte Wasser seine blaue Farbe unverändert bei. Auch das Eis erscheint in dicken Schichten blaugefärbt und in Gegenwart grüner Algen blaugrün, wie man dies an der Farbe der Gletscher wahrnimmt.

Das spezifische Gewicht des Wassers erreicht den Höchstwert bei + 4°, und das Gewicht von 1 cdm = 1 Liter Wasser von 4° ist die Einheit unseres Gewichtes, nämlich das Kilogramm. Oberhalb und unterhalb + 4° dehnt sich das Wasser aus, so daß bei 0° das spezifische Gewicht 0,999 87 und bei 14° 0,999 27, bei 22° 0,997 8 beträgt.

Völlig reines Wasser leitet den elektrischen Strom fast gar nicht, aber schon sehr geringe Mengen von Kohlensäure oder Salzen erhöhen diese Fähigkeit so sehr, daß man mit Hilfe der Leitfähigkeit die Reinheit des Wassers auf das schärfste prüfen kann.

Wie wir später sehen werden, beruht die Leitfähigkeit nichtmetallischer Stoffe auf der Wanderung elektrisch geladener Teile, die man Ionen nennt. Solche Ionen bildet das Wasser zwar, nämlich Wasserstoffionen mit positiver Ladung  $H^+$  und Hydroxylionen mit negativer Ladung  $OH'$ , aber in so außerordentlich geringer Menge, daß bei gewöhnlicher Temperatur erst auf 10 Millionen Liter 17 g Hydroxylion und 1 g Wasserstoffion treffen. Setzt man aber dem Wasser starke Säuren oder Basen, sowie deren Salze zu, so werden diese weitgehend in Ionen gespalten, die dann die Leitfähigkeit solcher Lösungen bewirken. Höchstwahrscheinlich beruht diese im Vergleich mit anderen Lösungsmitteln ganz außerordentlich starke dissoziierende Kraft des Wassers auf seiner hohen Dielektrizitätskonstante. Um den auch für die Chemie wichtigen Begriff der Dielektrizitätskonstante zu verstehen, sei die folgende einfachste Definition gegeben.

Die elektrostatische Wechselwirkung zweier elektrisch geladener Körper ändert sich je nach der Natur des Stoffes, in welchem sie sich befinden; ziehen sie sich im Vakuum mit der Kraft  $K$  an, so beträgt diese Kraft bei einem anderen zwischengelegten Stoff  $\frac{K}{D}$ , worin  $D$  die Dielektrizitätskonstante des betreffenden Mediums bedeutet.



Beträgt die Kapazität eines Kondensators  $C$ , wenn zwischen den beiden entgegengesetzten Beladungen ein Vakuum liegt, so steigt sie auf  $C \cdot D$ , wenn statt des Vakuums eine stoffliche Schicht von der Dielektrizitätskonstante  $D$  eingeschaltet wird.

Diese die elektrostatische Anziehung vermindernde und damit die Wiedervereinigung hemmende dielektrische Wirkung des Wassers ist wohl die Ursache dafür, daß in den wässrigen Lösungen von starken Säuren, Basen oder ihren Salzen eine ungeheure Anzahl von elektrisch geladenen Teilen, Ionen, nebeneinander auftreten kann. Die elektrische Ladung eines Wasserstoff- oder Hydroxylions beträgt  $11,3 \times 10^{-21}$  absolute elektromagnetische Einheiten, die Anzahl elektrisch geladener Teilchen in 3,6 proz. Salzsäure ist für 1 Liter zu  $10^{24}$  positiv geladenen Wasserstoff- und zu ebensoviel negativ geladenen Chlorionen anzunehmen, woraus sich eine ungeheure Konzentration elektrischer Ladungen auf engem Raum ergibt, deren Vereinigungsbestreben durch die dielektrische Wirkung des Wassers verhindert wird.

Um die Sonderstellung des Wassers als Lösungsmittel in physikalischer und chemischer Hinsicht für die späteren Einzelfälle hervorzuheben, sei hier die Tabelle der Dielektrizitätskonstanten für einige Stoffe wiedergegeben.

*Dielektrizitätskonstanten bei 18°.*

Luft, Gase fast wie Vakuum = 1	Chloroform . . . . . = 5
Benzol . . . . . = 2,29	Methylalkohol . . . . . = 32
Schwefelkohlenstoff . . . . = 2,58	Äthylalkohol . . . . . = 26
Quarz . . . . . = 4,0 bis 4,5	Propylalkohol . . . . . = 22
Äther . . . . . = 4,35	Nitrobenzol . . . . . = 36
Glas . . . . . = 7,0 bis 8,0	Wasser . . . . . = 80
Anilin . . . . . = 7,3	

Infolge der Spaltung vieler Stoffe in Ionen, wie sie unter der Einwirkung des Wassers in viel weitergehendem Maße erfolgt als bei anderen Lösungsmitteln, vollzieht sich die Mehrzahl chemischer Vorgänge in wässriger Lösung mit auffallender Schnelligkeit, und deshalb ist das Wasser, ganz abgesehen von der fast kostenlosen Beschaffung, für den Chemiker weitaus das wichtigste Lösungsmittel.

Über die Molekulargröße des flüssigen Wassers gehen die Ansichten der Physiker ziemlich weit auseinander, doch dürfte es als wahrscheinlich gelten, daß, wenigstens in der Nähe des Nullpunktes, überwiegend  $(\text{H}_2\text{O})_2$ -, vielleicht auch  $(\text{H}_2\text{O})_4$ -Moleküle vorhanden sind, die mit steigender Temperatur zunehmend in die einfachen Moleküle  $\text{H}_2\text{O}$  des Wasserdampfes zerfallen. Für Lösungen von Wasser in Alkohol, Phenol, Bromoform, Äthylbromid haben neuerdings Bruni und Amadori die Gegenwart von Doppelmolekülen  $(\text{H}_2\text{O})_2$  aus der Gefrierpunktserniedrigung bzw. aus der Siedepunkterhöhung nachgewiesen.



## Das Wasser als Lösungsmittel, Natur der Lösungen, osmotischer Druck, Ionenlehre.

Keine andere Flüssigkeit besitzt in dem Maße wie das Wasser die Fähigkeit, feste, flüssige oder gasförmige Stoffe der verschiedensten Art zu lösen, d. h. in einem solchen Grade der Aufteilung (Dispersität) aufzunehmen, daß diese Mischungen gegen das Licht völlig klar erscheinen. (Dagegen erweisen sich Suspensionen, Emulsionen und meist auch kolloide Lösungen bei Durchstrahlung mit einem Lichtkegel trübe, sie zeigen den Tyndalleffekt ähnlich wie staubige oder mit Tabakrauch angefüllte Luft.)

Man hat früher die Lösungen als physikalische Gemenge bezeichnet und angenommen, daß nur physikalische und nicht auch chemische Kräfte die Auflösung bewirkten. Aber schon die Tatsache, daß beim Auskristallisieren, zumal aus wässerigen Lösungen, sehr oft ein Teil des Lösungsmittels in den Kristallen nach ganz bestimmten Gewichtsmengen gebunden mit austritt (Hydrate, Alkoholate, Ätherate usw.), beweist, daß die gelösten Stoffe vom Lösungsmittel gebunden werden; doch ist das letztere meist in so großem Überschuß vorhanden, daß die Lösung im allgemeinen keine einer bestimmten Formel entsprechende stöchiometrische Zusammensetzung hat.

Neuerdings ist man in sehr vielen Fällen zu der Annahme gelangt, daß die gelösten Moleküle, zumal deren elektrisch geladene Teile, die Ionen, mit dem Lösungsmittel zu Solvaten verbunden sind, und man darf die Fähigkeit einer Flüssigkeit, als Lösungsmittel zu dienen, zurückführen auf das Vorhandensein chemischer Kräfte, die das Lösungsmittel an den gelösten Stoff binden.

Zwar scheint rein formal das Wassermolekül  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  in sich gesättigt zu sein, indem der Sauerstoff seine bindende Kraft an die beiden Wasserstoffatome heftet, aber es wird sich später bei den Oxoniumsalzen (siehe unter Überchlorsäure) zeigen, daß dem Sauerstoffatom auch nach Bindung von zwei Wasserstoffatomen oder diesen gleichwertigen anderen Atomen und Gruppen noch die Fähigkeit zukommt, anderweitige Bindungen einzugehen. Die Wassermoleküle besitzen also noch einen vom Sauerstoff ausgehenden Rest von chemischer Bindungskraft, Restaffinität, der sich, wie vorher schon angegeben wurde, in der Bildung von Doppelmolekülen  $(\text{H}_2\text{O})-(\text{OH}_2)$  und wohl noch komplizierteren Molekülen des flüssigen Wassers äußert.

In vermindertem Grade, aber doch noch deutlich nachweisbar, zeigen auch die organischen Abkömmlinge des Wassers, die Alkohole und Äther, solche Restaffinitäten. Zur äußerlichen Unterscheidung drückt man die durch Hauptaffinitäten bewirkten Bindungen mit Strichen oder einfachen Punkten aus, wie z. B.  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  bzw.  $\text{H}.\text{O}.\text{H}$ , und setzt für die Bindungen durch Restaffinitäten punktierte Linien, wie  $(\text{H}_2\text{O})\dots(\text{OH}_2)$ , wobei aber kein grundlegender Unterschied zwischen



beiden Kräften oder Bindungsarten anzunehmen ist, sondern im allgemeinen nur ein verschiedenes Maß derselben (wahrscheinlich stets elektrischen) Anziehungskraft.

Unter dem Antrieb der die Moleküle fester, flüssiger und gasförmiger Stoffe bewegend Wärme werden bei gleicher Temperatur aus locker aneinander gebundenen Molekülhaufen mehr Einzelmoleküle abgetrennt und in den Gasraum befördert, als aus fest aneinander geketteten Aggregaten. So lehrt die Erfahrung, daß die Siedepunkte der Stoffe außerordentlich von ihrer Natur abhängen, und daß es solche gibt, die erst dann merklich verdampfen, wenn die Intensität der Wärme, nämlich die Temperatur, groß genug geworden ist, um die Moleküle selbst zu zertrümmern. Solche Stoffe verdampfen dann nur unter Zerfall in einfachere chemische Verbindungen bzw. in die einzelnen Elemente. So ist z. B. der Rohrzucker bei  $160^{\circ}$  zwar schmelzbar, aber er verdampft nicht, und bei  $210$  bis  $220^{\circ}$  geht er, ohne vorher zu verdampfen, in dunkel gefärbte Zersetzungsprodukte (Caramel) über.

Es erhebt sich nun die Frage, wie kann man solche nicht unzer setzt flüchtige Stoffe, zu denen die Mehrzahl der organischen Sauerstoffverbindungen, darunter die Kohlehydrate, aber auch viele anorganische Oxyde und Salze gehören, in denselben Grad der Aufteilung (Dispersität) bringen, wie ihn der Gaszustand aufweisen müßte.

Nach dem vorhin Gebrachten wird die Aufteilung, d. h. die Herauslösung der einzelnen Moleküle aus ihrem Verband gelingen, wenn die den Zusammenhalt im festen oder flüssigen Zustand bewirkenden Restaffinitäten aufgehoben werden durch die Restaffinitäten eines von außen einwirkenden zweiten Stoffes. Als solcher gilt nun allgemein das Lösungsmittel und im besonderen das Wasser. Dieses bindet mit seinen Restaffinitäten die Zuckermoleküle und ermöglicht diesen, aus dem Verbande des festen Kristalles herauszutreten in den Raum der Lösung. So losgelöst und von den umgebenden Wassermolekülen im Zustande der Isolierung gehalten, sind die gelösten Moleküle dem Antrieb der Wärmebewegung in gleicher Weise ausgesetzt, als wären sie in einem Gasraume verdampft.

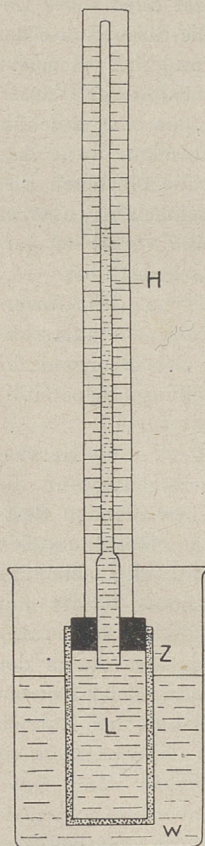
**Osmotischer Druck.** Wie die Moleküle eines Gases, so bewegen sich auch gelöste Moleküle in dem Raume mit Geschwindigkeiten, die der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur proportional sind, und vermöge dieser Bewegung üben sie auch einen dem Druck gasförmiger Moleküle gleichen Druck auf die Umgebung aus, nämlich den osmotischen Druck. Dieser treibt die gelösten Moleküle von Stellen höherer Konzentration zu solchen von niederer und dieser zwingt das Wasser, durch die für die gelösten Moleküle undurchdringliche, für die Wassermoleküle aber passierbare halbdurchlässige Membran hindurch zur Lösung zu wandern (vgl. Fig. 28).

Zur Messung des osmotischen Druckes schlägt man in der porösen Tonzelle *Z* Ferrocyankupfer nieder, indem man die Zelle mit einer



3 proz. Ferrocyankaliumlösung füllt, sie dann in einer 3 proz. Kupfersulfatlösung mehrere Tage stehen läßt und danach mit destilliertem Wasser gründlich auswäscht. Die in den Poren der Tonzelle abgeschiedene Haut von wasserhaltigem Ferrocyankupfer bildet eine halbdurchlässige Membran, die zwar die kleinen Moleküle des Wassers

Fig. 28.



Osmotische Zelle.

durchläßt, nicht aber oder wenigstens sehr viel schwerer die im Wasser gelösten Stoffe, wie beispielsweise die großen Rohrzuckermoleküle.

Taucht nun die Zelle in ein Becherglas mit reinem Wasser *W*, so kann die Lösung *L* durch die halbdurchlässige Membran hindurch Wasser aufnehmen, aber im allgemeinen keine gelösten Moleküle nach *W* hin abgeben. Diese stehen nach dem oben Gesagten unter dem Antrieb der Wärme, und ihre Bewegungen üben nach allen Seiten hin einen von der Konzentration und der Temperatur abhängigen Druck (den osmotischen Druck) aus, der vom Boden und von den Wänden der Zelle ausgehalten wird, nach oben hin aber in dem Steigrohr *H* zunächst nur dem auch auf das Wasser im Becherglas wirkenden Luftdruck begegnet und somit nicht aufgehoben wird. Nach dieser Richtung hin, also in das Steigrohr hinein, äußert sich der osmotische Druck, und um eine entsprechende Verschiebung der Lösung zu ermöglichen, wird Wasser aus *W* nach *L* angesaugt. Das Volumen der Flüssigkeit nimmt zu und diese steigt in *H* so hoch, bis der hydrostatische Druck dem osmotischen Druck das Gleichgewicht hält.

Die von Pfeffer und de Vries auf solche Art ausgeführten Bestimmungen ergaben schon für verdünnte Lösungen ganz bedeutende Druckwerte, z. B. für eine 1 proz. Zuckerlösung bei 0° 0,649 Atm., bei 6,8° 0,664 Atm., bei 22° 0,721 Atm.

Der osmotische Druck der im menschlichen Blut gelösten Stoffe beträgt etwas mehr als 5 Atm. und gleicht dem einer Kochsalzlösung von 0,95 g auf 100 Wasser. Diese physiologische Kochsalzlösung kann deshalb ohne Nachteil in das Blut gebracht werden, wogegen eine konzentrierte den Blutkörperchen Wasser entzieht und diese zum Schrumpfen bringt, und eine verdünntere umgekehrt die Blutkörperchen aufquellen macht.

Bei nicht zu konzentrierten Lösungen steigt der osmotische Druck proportional der Konzentration und proportional der absoluten Temperatur. van't Hoff hat aus solchen ursprünglich pflanzenphysiologischen Versuchsergebnissen abgeleitet, daß verdünnte Lösungen verschiedener Stoffe bei derselben Temperatur den gleichen osmotischen Druck ausüben, wenn sie in gleichem Flüssigkeitsvolumen die gleiche



Anzahl gelöster Moleküle enthalten, wenn sie demnach isomolekular sind. Nicht die besondere chemische Natur des gelösten Stoffes und, wie sich weiterhin zeigte, auch nicht die chemische Natur des Lösungsmittels bestimmt die Größe des osmotischen Druckes, sondern dieser hängt nur ab von der Temperatur und von der Anzahl der in einem gegebenen Flüssigkeitsvolumen gelösten Moleküle.

Weiterhin leitete van 't Hoff ab, daß der osmotische Druck einer hinreichend verdünnten Lösung gleich dem Druck eines Gases von der Temperatur der Lösung ist, wenn  $1 \text{ cm}^3$  des Gases ebenso viele Gasmoleküle, als  $1 \text{ cm}^3$  der Lösung Moleküle des gelösten Stoffes enthält.

Eine verdünnte Lösung gleicht demnach hinsichtlich des von den gelösten Molekülen ausgeübten Druckes vollkommen einem gleich großen von derselben Anzahl verdampfter Moleküle angefüllten Gasraum von derselben Temperatur, und man kann so auch nicht unersetzt verdampfbare Stoffe mit Hilfe eines Lösungsmittels in ihre Moleküle aufteilen. An Stelle der Bestimmung der Molekulargröße im Gaszustande tritt dann auf Grund der Messung des osmotischen Druckes die Bestimmung im Zustande der Lösung. Weil aber die oben skizzierte direkte Messung des osmotischen Druckes umständlich und zeitraubend ist, mißt man diesen meist nach indirekten Methoden aus der Siedepunktserhöhung oder der Gefrierpunktserniedrigung, deren Betrag, entsprechend dem osmotischen Druck, proportional ist der Anzahl der in der Volumeneinheit der Lösung vorhandenen Moleküle gelöster Substanz, wie dies in den Lehrbüchern der Physik und der physikalischen Chemie ausführlich behandelt wird.

Besonders muß bemerkt werden, daß diese Gesetzmäßigkeiten nur für verdünnte Lösungen gelten, die etwa  $1 \text{ g}$  Molekulargewicht der Substanz in  $10 \text{ Liter}$  Lösung enthalten, ebenso wie normale Dampfdichten für gasförmige Stoffe nur dann erhalten werden, wenn diese sich unter solchen Druck- oder Temperaturbedingungen befinden, die erheblich abliegen vom Verflüssigungspunkt. Anderenfalls machen sich zwischen den Gasmolekülen anziehende Kräfte geltend, so wie auch gelöste Moleküle bei höheren Konzentrationen sich teilweise aneinanderlagern (sich assoziieren).

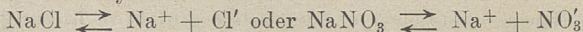
Suspensionen, Emulsionen und leimartige (kolloide Lösungen, siehe bei Kieselsäure, Silber und Gold) enthalten zum Unterschied von den echten Lösungen die Stoffe in größerem, meist mit dem Lösungsmittel verbundenem Zustande von geringerer Aufteilung (kleinerem Dispersitätsgrade) und zeigen deshalb nur geringen bis verschwindend kleinen osmotischen Druck.

**Ionenlehre.** Bei verdünnten wässerigen, meist auch bei alkoholischen Lösungen von starken Säuren, Basen und Salzen findet man den osmotischen Druck bzw. die Gefrierpunktserniedrigung oder die Siedepunktserhöhung oft viel größer, als der Konzentration der gelösten Moleküle entspricht, und man schließt hieraus, daß die Zahl der gelösten Teilchen größer ist, als die der in Lösung gebrachten Moleküle. Diese müssen demnach eine weitere Aufteilung in Bruchstücke bzw. Atome



erfahren haben. So sind z. B. Natriumchlorid (Kochsalz) oder Natriumnitrat (Salpeter) in etwa 5 proz. wässriger Lösung so weit aufgeteilt, daß aus den Molekülen  $\text{NaCl}$  bzw.  $\text{NaNO}_3$  zwei Bruchstücke hervorgegangen sind. Es widerspricht aber dem chemischen Verhalten dieser Stoffe, anzunehmen, daß sich bei einem einfachen Lösungsvorgang das Natrium vom Chlor bzw. vom Salpetersäurerest trennen sollte und damit die sehr bedeutende bei der Vereinigung zum Natriumchlorid- oder Salpetermolekül von den chemischen Kräften geleistete Arbeit nahezu durch nichts ausgeglichen werden könnte. Denn es wird bei der Auflösung dieser Salze nur ein im Vergleich zur Bildungswärme von  $\text{NaCl}$  bzw.  $\text{NaNO}_3$  verschwindend kleiner Wärmebetrag von außen aufgenommen. Und doch müssen wir auf Grund der Messungen des osmotischen Druckes annehmen, daß gerade die festesten Bindungen, wie wir sie in Salzen, starken Säuren und Basen vorfinden, in wässriger bzw. alkoholischer Lösung am vollständigsten gelöst sind.

Diesen Widerspruch hat S. Arrhenius im Jahre 1887 beseitigt, indem er zunächst darauf hinwies, daß die Stoffe, welche in Lösungen die abnorme Aufteilung der Moleküle am stärksten zeigen, in eben diesen Lösungen den elektrischen Strom am besten leiten, hervorragende Leiter zweiter Klasse sind. Er erweiterte und vertiefte sodann die schon von Clausius (1857) und H. v. Helmholtz (1880) vorbereitete Auffassung, daß in den Leitern zweiter Klasse frei bewegliche, elektrisch geladene Teilchen, Ionen (= Wanderer), vorhanden sind, und zeigte, daß man auf Grund des elektrischen Leitvermögens, zumal wässriger Lösungen, zahlenmäßig zu demselben Betrag der Molekülsplaltung gelangt, wie ihn die Messung des osmotischen Druckes erfordert. Der hier wesentlichste Inhalt der Ionentheorie läßt sich kurz folgenderweise aussprechen: In verdünnten Lösungen können die chemischen Moleküle gespalten werden in Bruchstücke, die an Stelle der chemischen Bindung äquivalente elektrische Ladungen tragen. Nicht freie Natrium- und Chloratome bzw. Salpetersäurereste sind somit in der verdünnten Lösung anzunehmen, sondern positiv geladene Natriumionen und negativ geladene Chlor- bzw. Salpetersäureionen. Der Vorgang dieser elektrolytischen Dissoziation:



ist naturgemäß nur möglich, wenn dem Vereinigungsbestreben zwischen den entgegengesetzten elektrischen Ladungen ein Hindernis entgegengesetzt wird, wenn die anziehende Kraft genügend vermindert wird. Eine solche, die elektrostatische Anziehung vermindernde Wirkung übt nach dem vorausgehenden Kapitel das Lösungsmittel in um so stärkerem Maße aus, je größer seine Dielektrizitätskonstante ist. Nach dieser aber steht das Wasser anderen Lösungsmitteln weit voran und deshalb finden wir in wässrigen Lösungen die höchsten Dissoziationsgrade und die größten Werte für die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen.

Je mehr Wasser vorhanden ist, je verdünnter die Lösungen sind, um so vollständiger wird die elektrolytische Dissoziation.



Nach allem, was bis jetzt festgestellt werden konnte, unterscheidet sich der Zustand, in welchem sich die dissoziierten Moleküle befinden, abgesehen von der räumlichen Trennung und freien Beweglichkeit der daraus hervorgegangenen Ionen nicht von dem des undissoziierten Moleküls: der Ersatz chemischer Bindung durch elektrische Ladungen bewirkt keine qualitativ auffallende Veränderung. Deshalb ist anzunehmen, daß auch die chemische Bindung durch elektrische Kräfte bewirkt wird, und wir können das Kochsalz- bzw. das Salpetermolekül analog dem dissoziierten Molekül formulieren zu  $\text{Na}^+\text{Cl}'$  oder  $\text{Na}^+\text{NO}_3'$ . Tritt Wasser hinzu, so schiebt sich dieses als Dielektrikum zwischen die beiden elektrischen Ladungen (siehe Kondensator in der Elektrostatik), und je ausgiebiger dies geschieht, um so vollständiger wird die räumliche Trennung und damit die selbständige Beweglichkeit der entgegengesetzt geladenen Bruchstücke: die Bestandteile des Salzes werden zu dessen Ionen.

**Festes Wasser, Eis.** Reines Wasser kristallisiert bei  $0^\circ$  in hexagonalen Kristallen, wenn man durch lebhafte Bewegung oder durch ein Eiskriställchen die Unterkühlung vermeidet. Dabei werden für 1 kg 79,2 Cal. entwickelt, die umgekehrt zum Schmelzen des Eises wieder aufgewendet werden müssen. Hierauf beruht die Temperatúrausgleichung unserer Erdoberfläche durch die im Winter gefrierenden und im Frühling wieder auftauenden Wassermassen.

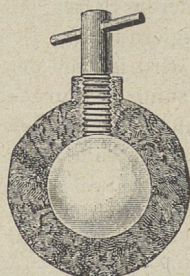
Während des Gefrierens dehnt sich das Wasser um  $\frac{1}{11}$  seines Volumens aus, und durch den dadurch hervorgerufenen Druck sprengt das in den kapillaren Spalten der Gesteine enthaltene Wasser die Felsmassen und schafft damit den für die Vegetation erforderlichen Erdboden.

In den Zeiten, wo man noch keine Sprengstoffe kannte, sprengte man für den Bau der Alpenstraßen die Felsen durch Bohrlöcher, die mit Wasser gefüllt und durch die kalte Umgebung zum Gefrieren gebracht wurden.

Um diese gewaltsame Ausdehnung des gefrierenden Wassers zu zeigen, füllt man eine gußeiserne Bombe vollkommen mit Wasser, verschraubt sie dicht und legt sie in eine Mischung von Eis und Kochsalz, worauf alsbald unter dumpfem Krachen das Eisen zersprengt wird.

Durch Salze oder sonst leicht lösliche Stoffe wird der Gefrierpunkt des Wassers nach Maßgabe der Konzentration an gelösten Molekülen, also umgekehrt proportional dem Molekulargewicht der Stoffe, herabgedrückt. Desgleichen wird Eis durch Mischung mit löslichen Stoffen zum Schmelzen gebracht, und die hiermit verbundene Wärmebindung erniedrigt die Temperatur unter den Nullpunkt, so daß man mittels sogenannter Kältemischungen, z. B. Eis und Kochsalz, Eis und

Fig. 29.



Sprengen  
einer eisernen Bombe durch  
gefrierendes Wasser.



Magnesiumchlorid, Eis und konzentrierte Schwefelsäure, bis auf  $-25^{\circ}$  herabgelangt.

Beim Gefrieren verdünnter wässriger Lösungen, wie z. B. des Meerwassers, scheidet sich das kristallisierte Wasser in fast ganz reinem Zustande aus, während der flüssig gebliebene Anteil eine immer mehr sich konzentrierende Lösung ist, je mehr Eis sich daraus abgeschieden hat. Schließlich muß die Konzentration der Flüssigkeit die Löslichkeitsgrenze der gelösten Stoffe überschreiten und diese scheiden sich von da an gemischt mit Eis ab. Solche Gemenge hat man früher für chemische Verbindungen gehalten und Kryohydrate genannt.

Die Temperatur, bei welcher die Lösung als Ganzes, d. h. zu einem mechanischen Gemenge von Eis und gelöstem Stoff, erstarrt, ist gleichzeitig die tiefste Temperatur, die man beim Zusammenbringen von Eis und dem betreffenden Stoff erzeugen kann; so liefert Eis und Kochsalz  $-22^{\circ}$ , Eis und Jodnatrium  $-30^{\circ}$ . Wendet man gleichzeitig mehrere Salze an, so wird der Punkt des Kryohydrats noch stärker herabgedrückt; z. B. gelangt man mit Eis, Salmiak und Natronsalpeter bis auf  $-31,5^{\circ}$ .

Ganz entsprechend den wässrigen Lösungen verhalten sich in dieser Beziehung auch die Lösungen von Salzen in der Schmelze eines anderen Salzes oder von Metallen in den Lösungen in einem Metall (Legierungen). Bringt man solche Schmelzen zum teilweisen Erstarren, so wird infolge der Ausscheidung eines der Bestandteile die Zusammensetzung der zurückbleibenden Flüssigkeit sich ändern; diese Änderung muß immer in dem Sinne erfolgen, daß der Erstarrungspunkt der zurückbleibenden Flüssigkeit sinkt, und so kommt man ganz allgemein durch teilweises Ausfrierenlassen schließlich zu einer Flüssigkeit vom niedrigsten Gefrierpunkt; bringt man sie zum Gefrieren, so muß die ausgeschiedene feste Substanz gleiche Zusammensetzung wie die flüssig zurückbleibende haben, die Flüssigkeit erstarrt also dann bei konstant bleibender Temperatur und ebenso besitzt auch die erstarrte Flüssigkeit einen konstanten, d. h. von der geschmolzenen Menge unabhängigen Schmelzpunkt. Eine derartige Substanz nennt man eine eutektische Mischung, ein Eutektikum. Trotz des einheitlichen Schmelzpunktes liegt hier keine chemische einheitliche Verbindung vor, sondern, wie bei den Kryohydraten, entweder ein mechanisches Gemenge oder eine erstarrte Lösung bzw. Legierung.

Die Gefrierpunktserniedrigung  $t$ , welche der Zusatz eines Stoffes vom Molekulargewicht  $M$  zu einem Lösungsmittel hervorbringt, beträgt  $t = E \frac{m}{M}$ , wenn  $m$  Gramme des gelösten Stoffes auf 100 g des Lösungsmittels kommen.  $E$ , die sogenannte molekulare Gefrierpunktserniedrigung, hängt vom Lösungsmittel ab, sie beträgt für Wasser 18,4, für Ameisensäure 27,7, für Eisessig 39, für Benzol 49.

Mit Hilfe der von Beckmann angegebenen Apparate kann man so aus der Ermittlung des Eispunktes kryoskopisch (von  $\kappa\rho\upsilon\sigma\kappa\omicron\varsigma$ ,



Frost, Eis) das Molekulargewicht des gelösten Stoffes bestimmen, hat aber dabei zu beachten, daß besonders das Wasser an Säuren, Basen und Salzen eine weitgehende Spaltung der Moleküle in Ionen hervorruft, so daß das Molekulargewicht zu klein gefunden wird.

Auch durch mechanischen Druck kann man den Gefrierpunkt des Wassers erniedrigen, und zwar bei einem Druck von  $n$  Atm. um  $n \cdot 0.0072^\circ$ . Unter einem Druck von 2000 Atm. schmilzt Eis nach Tammann bei  $-20^\circ$ . Auf dieser Verflüssigung von Eis beruht die Bildung der Gletscher aus dem Schnee der Firnmulde, sowie die Beweglichkeit des Gletschereises unter der Einwirkung des vom Gewichte der Eismassen ausgeübten Druckes.

Sehr einfach läßt sich diese Erscheinung vorführen, indem man um einen horizontal befestigten Eisblock eine Drahtschlinge legt, die durch ein daranhängendes Gewicht nach unten gezogen wird. Allmählich schneidet die Schlinge durch das Eis; aber oberhalb des Drahtes friert dieses wieder zusammen, weil der Druck nur nach unten ausgeübt wird. Schließlich fällt die Drahtschlinge samt dem Gewicht unter dem Eisblock heraus und in diesem sieht man die Schnittfläche, die den Weg des Drahtes durch das Eis bezeichnet, aber durch Neubildung von Eis (Regelation) wieder zusammengewachsen ist.

Die Erniedrigung des Gefrierpunktes bzw. Schmelzpunktes von Wasser durch Druck hängt damit zusammen, daß sich das Wasser beim Erstarren ausdehnt und beim Schmelzen zusammenzieht. Äußerer Druck muß demgemäß die Schmelzung befördern.

Nach einem allgemeinen Satz von D'Alembert, Gauß und Le Chatelier erfolgt in jedem im Gleichgewicht befindlichen System unter der Einwirkung äußeren Zwanges eine Verschiebung in dem Sinne, daß hierdurch der äußere Zwang vermindert wird. In unserem Falle vermindert das Eis den äußeren Zwang des Druckes, indem es unter Verflüssigung sein Volumen vermindert. Dies ist das Prinzip des kleinsten Zwanges.

**Gasförmiges Wasser. Wasserdampf.** Schon weit unterhalb des Gefrierpunktes verdampft das Wasser und entwickelt bei jeder Temperatur einen bestimmten Dampfdruck, oberhalb dessen die Verdampfung rückgängig gemacht wird unter Bildung von flüssigem Wasser oder Eis.

In der folgenden Tabelle ist der Sättigungsdruck des Wasserdampfes in Millimetern Quecksilber für mittlere Erdschwere angegeben:

Temperatur	Dampfdruck	Temperatur	Dampfdruck
$-15^0$	1,2	$90^0$	525,5
0	4,6	<b>100</b>	<b>760,0</b>
$+20$	17,5	125	1 744
25	23,8	150	3 581
35	41,8	175	6 717
50	92,0	200	11 690



Innerhalb des für praktische Zwecke besonders wichtigen Gebietes der gewöhnlichen Zimmertemperaturen beträgt der Dampfdruck des Wassers:

Temperatur	Dampfdruck	Temperatur	Dampfdruck
10 <sup>0</sup>	9,2	18 <sup>0</sup>	15,5
11	9,8	19	16,5
12	10,5	20	17,5
13	11,2	21	18,6
14	12,0	22	19,8
15	12,8	23	21,1
16	13,6	24	22,4
17	14,5	25	23,8

Demnach ist bei 100<sup>0</sup> der Dampfdruck des Wassers gleich dem Normaldruck einer Atmosphäre, das Wasser siedet bei 100<sup>0</sup>. Die zur Umwandlung von flüssigem Wasser von 100<sup>0</sup> in Dampf von 100<sup>0</sup> erforderliche Wärmemenge, die latente Wärme des Dampfes, beträgt für 1 kg 539 Cal. Bei diesem Vorgang vergrößert das Wasser sein Volumen auf das 1650 fache und gibt infolgedessen Energie ab gleich der mechanischen Arbeit, welche der Dampf bei seiner Bildung gegen den äußeren Druck leistet. Der Wärmewert dieser Arbeit ist aber nur etwa  $\frac{1}{13}$  der ganzen latenten Verdampfungswärme, die übrigen  $\frac{12}{13}$  gehen in den Dampf als innerer Energiezuwachs desselben ein; sie werden zum Teil dazu verbraucht, um die Entfernung der Wasserteilchen voneinander unter Überwindung der zwischen ihnen wirkenden Anziehungskräfte zu vergrößern.

Oberhalb 365<sup>0</sup> läßt sich der Wasserdampf durch Druck nicht mehr verflüssigen. Dies ist die kritische Temperatur des Wassers, der hier ausgeübte Druck des Dampfes, der kritische Druck, beträgt 200 Atm. Zur Veranschaulichung des kritischen Zustandes dient der Versuch von Cagniard de la Tour. Man füllt eine starkwandige Glasröhre zu etwa der Hälfte mit Wasser, erhitzt so lange, bis der Wasserdampf die Luft verdrängt hat, und schmilzt dann die Röhre zu, so daß der Raum über der Flüssigkeit von dem gesättigten Dampf erfüllt ist. Erhitzt man das Rohr stärker, so fängt bei der Annäherung an die kritische Temperatur die Flüssigkeit an, sich stark auszudehnen, der die Grenze zwischen Flüssigkeit und Dampf bezeichnende Meniskus wird zunehmend flacher, und wenn die kritische Temperatur erreicht ist, erfüllt die Substanz das Rohr als homogene Masse: der Unterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf hat aufgehört.

**Phasenregel.** Das Wasser tritt in drei Aggregatformen auf, nämlich als Eis, flüssiges Wasser und Dampf, und jede dieser drei Formen stellt eine besondere, äußerlich und physikalisch von den anderen verschiedene Erscheinung, eine Phase vor (von *phase* erscheine), obwohl im chemischen Sinne stets dieselbe Substanz, nämlich das Wasser mit seinen Molekülen H<sub>2</sub>O zugrunde liegt.

Es fragt sich nun, ob die Natur bei einer gegebenen Anzahl von Molekülarten unbegrenzt viele Erscheinungen bieten kann oder ob hierin eine Beschränkung gegeben ist.



Wir wissen, daß Eis, flüssiges Wasser und Dampf nur bei einer ganz bestimmten Temperatur nebeneinander existieren können. Schließt man diese drei Phasen in ein sonst leeres Gefäß ein, so beträgt der Druck 4,6 mm und die Temperatur, nämlich der Gefrierpunkt bzw. Schmelzpunkt,  $+0,0077^{\circ}$ , während er unter Atmosphärendruck genau bei  $0^{\circ}$  liegen würde. Dieser Temperaturpunkt von  $+0,0077^{\circ}$ , der wegen des gleichzeitigen Vorhandenseins von drei Phasen auch Tripelpunkt genannt wird, ist ein singulärer (vereinzelter), und hier stehen die drei Phasen des Wassers in einem vereinzelter Gleichgewicht, indem der Dampfdruck des Eises ebenso groß ist als der des daneben befindlichen flüssigen Wassers, nämlich gleich 4,6 mm Quecksilber. Ändern wir die Temperatur dauernd um einen ganz geringen Betrag, so verschwindet eine Phase, nämlich oberhalb  $+0,0077^{\circ}$  das Eis und unterhalb  $0,0077^{\circ}$  das flüssige Wasser. Wegen dieses Übergangs von einer Phase in die andere bezeichnet man diesen Punkt auch als Übergangspunkt. Gegen Änderungen der Temperatur ist das Gleichgewicht zwischen Eis, flüssigem Wasser und Dampf demnach labil, invariant.

Oberhalb von  $+0,0077^{\circ}$  steht das Wasser bis zur kritischen Temperatur mit dem Dampf im vollständigen verschiebbaren Gleichgewicht; denn wenn beide in einem abgeschlossenen Gefäß erhitzt werden, so steigt entsprechend der Temperatur wohl der Dampfdruck, aber bei genügenden Wassermengen bleibt neben der Phase des Dampfes die der Flüssigkeit fortbestehen.

Unterhalb  $+0,0077^{\circ}$  tritt das Eis als feste Phase in das Gleichgewicht mit dem Dampf.

Wir können demnach aus der einen Molekülart des Wassers  $\text{H}_2\text{O}$  nur Systeme aufbauen, in denen zwei Phasen miteinander in einem verschiebbaren Gleichgewicht stehen, nebeneinander innerhalb gewisser Temperaturgrenzen stabil existenzfähig sind.

Diese zunächst nur für das Wasser nachgewiesene Beziehung zwischen der Zahl der Molekülarten (hier = 1) und der Zahl der im vollständigen Gleichgewicht nebeneinander existenzfähigen Phasen (hier = 2) wurde von Gibbs auch auf andere, kompliziertere Systeme ausgedehnt, und allgemein lautet die Phasenregel in der von Nernst (Lehrbuch der theoretischen Chemie) gegebenen Fassung wie folgt:

Es bedarf mindestens des Zusammenbringens von  $n$  verschiedenen Molekülarten, um alle Phasen (in beliebigen Mengenverhältnissen) eines aus  $n + 1$  Phasen bestehenden vollständigen Gleichgewichtes aufbauen zu können. Wenn  $n$  Molekülarten in  $n + 2$  Phasen reagieren, so ist ein Gleichgewichtszustand zwischen ihnen nur bei eindeutig bestimmten Bedingungen der Temperatur und des Druckes und nur bei ganz bestimmten Konzentrationsverhältnissen der einzelnen Phasen möglich.

Es ist so für die Koexistenz, für das Nebeneinanderbestehen der  $n + 2$  Phasen ein singulärer Punkt, der „Übergangspunkt“, festgelegt.

Fügen wir demnach zu der einen Molekülart des Wassers noch eine zweite, etwa ein Salz, so können wir drei Phasen: festes Salz, Lösung, Wasserdampf, nebeneinander im vollständigen Gleichgewicht beobachten. Erhitzen wir dieses in einem Gefäß eingeschlossene System, so steigt zwar mit der Temperatur die Konzentration der Salzlösung und auch der Druck des Wasserdampfes, aber die drei Phasen bleiben nebeneinander bestehen.

Ebenso können wir aus den zwei Molekülarten Kalk,  $\text{CaO}$ , und Kohlendioxyd,  $\text{CO}_2$ , drei Phasen: festen Kalk, festen kohlen sauren Kalk und Kohlendioxydgas, in ein mit der Temperatur variierendes vollständiges Gleichgewicht bringen.

Die Phasenregel beschränkt demnach die Zahl der Erscheinungsformen bei gegebener Zahl der Molekülarten. Wir werden bei den kristallwasserhaltigen Salzen nochmals darauf zurückkommen.



**Dissoziation des Wassers.** Die Zersetzung des Wassers durch Metalle, Kohle, sowie durch die Energie des elektrischen Stromes haben wir schon bei der Besprechung des Wasserstoffs kennen gelernt und es bleibt nur noch übrig, den Zerfall des Wassers unter dem Einfluß hoher Temperaturen kurz zu besprechen.

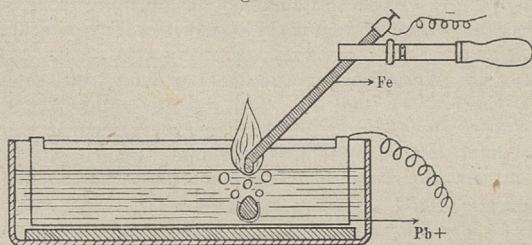
Um die Spaltung im Sinne der Gleichung  $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$  durchzusetzen, muß dem Wasser dieselbe Energiemenge zugeführt werden, die bei der Entstehung aus Sauerstoff und Wasserstoff frei wurde. Diese beträgt für 1 Mol flüssiges Wasser ( $= 18\text{ g}$ ) 68,92 Cal., woraus ohne weiteres klar wird, daß nur bei höchstkonzentrierter Wärmewirkung, d. h. nur bei sehr hohen Temperaturen ein teilweiser Zerfall eintreten kann.

Von 100 000 Wassermolekülen sind bei den folgenden absoluten Temperaturen zerfallen:

1300°	1500°	1630°	2155°	2300°
2,9	22	50	1180	2080,

also auch bei hellster Weißglut nur ein verhältnismäßig geringer Teil. Bei den Temperaturen des Lichtbogens wird aber diese Spaltung schon

Fig. 30.



Zersetzung von Wasser durch im Lichtbogen geschmolzenes Eisen.

sehr beträchtlich, was man am einfachsten im folgenden Versuch nachweist (Fig. 30).

Man läßt zwischen einem Stab aus Schmiedeeisen als Kathode  $\rightarrow \text{Fe}$  und einer 20 proz. Soda-lösung den Lichtbogen der 220-Volt-Leitung übergehen.

Als positive Elektrode

dient ein Bleiblech  $\rightarrow \text{Pb}$ , das an der langen Seite des Troges steht. Am Boden des Glastroges liegt eine Holzplatte. Mittels des hölzernen Handgriffs hält man zunächst den Eisenstab an die Oberfläche der Lösung und zieht ihn dann so weit empor, daß der Lichtbogen erhalten bleibt. Dieser zersetzt das Wasser teils elektrolytisch, größtenteils aber infolge der hohen Temperatur, und die Zersetzungsprodukte Wasserstoff und Sauerstoff bilden die Flamme. Der Eisenstab schmilzt unten ab, und die Tropfen von hellstweißglühendem Eisen fallen in das Wasser, wo sie lebhaft Knallgas bilden, das in Gasbläschen emporsteigt, die, an der Oberfläche durch die Flamme des Lichtbogens gezündet, mit lautem, knatterndem Geräusch explodieren. Wegen dieser Bildung von Knallgas dürfen größere Mengen von weißglühendem Eisen nicht in Wasser eingegossen werden, weil dadurch sehr heftige Explosionen hervorgerufen werden.



Diese Spaltung des Wassers bei sehr hohen Temperaturen verhindert den augenblicklichen vollständigen Umsatz von Wasserstoff und Sauerstoff in der Knallgasflamme und läßt diese höchstens eine Temperatur von  $3000^{\circ}$  erreichen, während aus der Verbrennungswärme und der spezifischen Wärme des Wasserdampfes ( $= 0,36$  für konstantes Volumen und  $0,475$  für konstanten Druck) eine Temperatur von fast  $10\,000^{\circ}$  folgen müßte. Im innersten heißesten Teil der Knallgasflamme findet nur teilweise Wasserbildung statt, die erst in der äußeren kühleren Zone vollständig wird.

**Gewinnung von Energie aus Knallgas.** Bei der explosiven Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff läßt sich nur ein Teil des gesamten Energieumsatzes als mechanische, frei verfügbare Arbeit gewinnen, weil wir auch in den besten Explosionsmotoren den Prozeß nicht so leiten können, daß in jedem Augenblick der Druck des Gases gleich ist dem Gegendruck des Kolbens. Stets erscheint ein erheblicher Teil der Reaktionsenergie als Wärme oder als strahlende Energie.

Besser gelingt die Ausnutzung der Energie des Knallgases in dem von Grove 1839 erfundenen Gaselement.

Bringt man z. B. im Hofmannschen Apparat ein platinirtes Platinblech, dessen oberer Teil von Sauerstoff und dessen unterer Teil von verdünnter Schwefelsäure umspült wird, in den einen Schenkel eines U-Rohres und in den anderen ein ebensolches platinirtes Platinblech, das oben von Wasserstoff umgeben ist und unten in dieselbe Säure eintaucht, so erhält man ein galvanisches Element, in welchem die elektromotorische Kraft ungefähr  $1,08$  Volt erreicht. Mit dieser Spannungsdifferenz der beiden Platinbleche streben Wasserstoff und Sauerstoff, durch die Säure hindurch sich zu Wasser zu vereinigen. Schließt man die beiden Platinpole durch einen Draht, so läuft ein Strom durch das Element, indem am negativen Pol 2 Vol. Wasserstoff und am positiven 1 Vol. Sauerstoffgas verschwinden und Wasser gebildet wird.

Dieses Gaselement macht demnach die Verbrennung des Wasserstoffs zu Wasser elektromotorisch wirksam, und man könnte mit Hilfe der Energie dieses Stromes Elektromotoren betreiben. Infolge der unvollkommenen Aktivierung des Sauerstoffs an der Platinelektrode erreicht man aber bei gewöhnlicher Temperatur höchstensfalls nur eine elektromotorische Kraft von  $1,14$  Volt, wogegen bei vollkommener Umwandlung der chemischen in elektrische Energie  $1,237$  Volt auftreten müßten.

Um die Trägheit, mit welcher die Platinmetalle bei gewöhnlicher Temperatur den Sauerstoff aufnehmen und elektromotorisch wirksam machen, zu beseitigen, hat F. Haber ein solches Knallgaselement für höhere Temperaturen konstruiert. Dazu wurden zwei an ihrem Grunde innen verplatinirte oder vergoldete Glasrohre mit ihren Böden gegeneinander verschmolzen, so daß ein Rohr entstand, welches jetzt durch ein dünnes, beiderseitig verplatinirtes oder vergoldetes Glasplättchen in zwei ganz getrennte Kammern geteilt ist. In die eine wurde feuchter Wasserstoff, in die andere feuchter



Sauerstoff geleitet, während besenartige Platin- oder Golddrahtbündel zur Stromableitung dienten. Bei 340 bis 460° wirkt das Glas als Elektrolyt an Stelle der Schwefelsäure des Groveschen Gaselementes und vermittelt den Strom von dem Wasserstoff- zum Sauerstoffpol. So wurden für die elektromotorische Kraft dieses Knallgaselementes Werte beobachtet, die den berechneten sehr nahe stehen, nämlich bei 340° gef. 1,167, ber. 1,181 Volt, bei 460° gef. 1,164, ber. 1,171 Volt, bei 475° gef. 1,165, ber. 1,168 Volt.

Wenn auch diese Versuchsanordnung wegen der immerhin geringen elektrischen Leitfähigkeit des Glases nur schwache Ströme liefern kann und der Ausführung im großen Maßstabe noch erhebliche Schwierigkeiten im Wege stehen, so ist doch eines der wichtigsten Probleme der Zukunft, nämlich die vollkommene Ausnutzung der Oxydationsenergie von Wasserstoff-Sauerstoff und, wie sich bei Kohlenoxyd zeigen wird, auch für Kohlenoxyd-Sauerstoff, in greifbare Nähe gerückt worden.

**Reaktionen und Nachweis des Wassers.** Auf die äußerst mannigfaltigen Reaktionen des Wassers mit anderen Stoffen kann erst bei diesen näher eingegangen werden, doch seien die wichtigsten Mittel, die man zum Trocknen von Gasen oder Flüssigkeiten verwendet, hier schon erwähnt.

Gebrannter Kalk, entwässertes Chlorcalcium, konzentrierte Schwefelsäure und ganz besonders Phosphorperoxyd binden das Wasser, und zwar letzteres so vollkommen, daß man in Gasen, die über Phosphorperoxyd getrocknet wurden, das äußerst charakteristische Spektrum des Wasserstoffs nicht mehr wahrnimmt, wenn man sie in der Plückerschen Röhre durch elektrische Entladungen zum Leuchten bringt.

Um Spuren von Wasser nachzuweisen, löst man Bleijodid mit einem Drittel seines Gewichtes Jodkalium in Aceton, befeuchtet hiermit Filtrierpapier und läßt dieses im Exsikkator über Phosphorperoxyd trocknen. Spuren von Wasserdampf oder flüssigem Wasser färben dieses Papier gelb, weil aus dem farblosen Doppelsalz  $\text{PbJ}_3\text{K}$  das intensiv gelbe Jodblei ausgeschieden wird.

Um kleine Mengen Wasser quantitativ zu bestimmen, kann man die Umsetzung mit Calciumhydrid verwenden und den nach der Gleichung  $\text{CaH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaO} + 2\text{H}_2$  entwickelten Wasserstoff messen.

Größere Mengen, von etwa 0,1 g an, wägt man nach dem Auffangen in einem tarierten, mit entwässertem Chlorcalcium gefüllten Rohr.

### Wasserstoffperoxyd, $\text{H}_2\text{O}_2$ ,

Wasserstoffsuperoxyd, Hydroperoxyd (Hydrogenium peroxydatum),

Schmelzpunkt — 2°, Siedepunkt 69° unter 26 mm und 84 bis 85° unter 68 mm Druck. Spezifisches Gewicht 1,458.

Wasserstoffperoxyd findet sich in geringer Menge in den atmosphärischen Niederschlägen, und zwar durchschnittlich 110 mg  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf 600 kg Regen und Schnee. Es entsteht sehr allgemein bei der freiwilligen Oxydation anorganischer wie organischer Stoffe an der Luft, so bei der Oxydation von feuchtem Äther, von Terpentinöl,



Indigoweiß, Hydrazobenzol usw., und ist in vielen pflanzlichen und tierischen Säften nachgewiesen worden als regelmäßiges Nebenprodukt der Assimilation, sowie wahrscheinlich als Zwischenstoff bei der Atmung (A. Bach).

Um dieses weitverbreitete Vorkommen sowie die äußerst zahlreichen Bildungsweisen und die Darstellungsmethoden überblicken und verstehen zu können, faßt man am besten das Wasserstoffperoxyd als das erste Reduktionsprodukt des Sauerstoffmoleküls auf. Dieses  $O_2$ -Molekül enthält 2 Sauerstoffatome fest aneinander gebunden mittels zweier Bindungseinheiten entsprechend der Formel  $O=O$ , die unter dem Einfluß reduzierender Stoffe, insbesondere von naszierendem Wasserstoff, zunächst nicht voneinander getrennt werden, sondern unter nur teilweiser Betätigung der bindenden Kräfte des Sauerstoffs

sich zu Peroxyden,  $R \begin{smallmatrix} -O \\ -O \end{smallmatrix}$ , wo R einen oxydierbaren anorganischen oder organischen Stoff bedeutet, bzw. zu Hydroperoxyd,  $H-O-O-H$  vereinigen.

So entsteht Wasserstoffperoxyd aus einem Gemisch von 3 Vol. Sauerstoff und 97 Vol. Wasserstoff unter dem Einfluß der stillen elektrischen Entladung (Näheres über diese bei Ozon), wenn man das Gasgemisch langsam durch den Apparat gehen läßt und dabei mit flüssiger Luft abkühlt, und zwar bis zu 87 Proz. der nach dem Sauerstoff berechneten Ausbeute (Franz Fischer und M. Wolf).

Leitet man Sauerstoff zu der Kathode eines Wasserzersetzungapparates, z. B. des Hofmannschen Apparates, so wird durch den dort naszierenden Wasserstoff das Sauerstoffmolekül zu Wasserstoffperoxyd reduziert (M. Traube). Franz Fischer und O. Prieß konnten so unter Verwendung 1proz. Schwefelsäure an amalgamierten Goldelektroden bei einem Sauerstoffdruck von 100 Atm. eine 2,7proz. Hydroperoxydlösung darstellen, mit einer Stromausbeute von 83 Proz.

Auch hohe Temperaturen bewirken die Spaltung des Wasserstoffmoleküls wie auch des Wassermoleküls, so daß Wasserstoffatome frei werden, die weiterhin Sauerstoffmoleküle zu Wasserstoffperoxyd reduzieren. Da aber dieses rasch zerfällt, muß man die heißen Gase möglichst schnell abkühlen, z. B. durch „Abschrecken“ einer Wasserstoff-, Leuchtgas-, Kohlenoxydflamme an Eis, indem man die Spitze der Flamme gegen dieses richtet; auch durch Anblasen eines weißglühenden Magnesiastäbchens oder Nernststiftes mit Wasserdampf, ferner beim Durchleiten von Wasserdampf und Sauerstoff durch 0,6 mm weite weißglühende Magnesiaröhren, sowie endlich durch die Einwirkung von Funkenstrecken oder Lichtbögen auf Wasserdampf in Gegenwart von Sauerstoff entsteht Wasserstoffperoxyd.

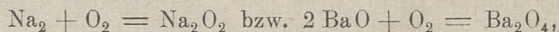
Ähnlich wie hohe Temperaturen vermag auch die Energie der Sonnenstrahlen, namentlich der ultraviolette Teil derselben, aus dem Wasser Wasserstoffatome abzuspalten, die mit dem Sauerstoff der Luft Wasserstoffperoxyd bilden. Als z. B. 50 ccm Wasser, in einem Quarzkölbchen mit Luft eingeschlossen, fünf Tage lang der Junisonne ausgesetzt wurden, traten 60 mm<sup>3</sup> Wasserstoff aus, und das Wasser enthielt deutlich nachweisbare Mengen Hydroperoxyd (M. Kernbaum). Aus dieser Beobachtung erklärt sich wohl die Tatsache, daß in den obersten Schichten der Atmosphäre viel freier Wasserstoff vorkommt, und daß die atmosphärischen Niederschläge Wasserstoffperoxyd enthalten.



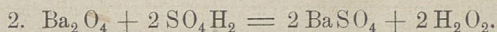
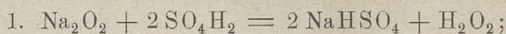
Ganz besonders wirksam in dieser Hinsicht ist der bei niederen Temperaturen aus seiner Lösung in Palladium austretende Wasserstoff. Schüttelt man in einer größeren Flasche Palladiumwasserstoff mit Wasser und Luft, so erhält man bald die Reaktionen des Wasserstoffperoxyds.

Wenn Phosphor, Natriumamalgam, Zink, Calcium an feuchter Luft stehen, entwickeln sich stets hinreichende Mengen Wasserstoffperoxyd, um auf einer etwa 1 cm darüber angebrachten photographischen Platte im Dunkeln einen scheinbaren Belichtungseffekt hervorzurufen. Nach dem Entwickeln der Platte zeichnen sich diese und viele andere oxydierbare Stoffe mit ziemlich deutlichen Umrissen ab, so daß man irrthümlicherweise auf eine dunkle Strahlung der Materie, insbesondere der Metalle, schloß. Nach Russell ist die Empfindlichkeit der photographischen Platte so groß, daß noch  $1 \times 10^{-8}$  g Wasserstoffperoxyd auf  $1 \text{ cm}^2$  nachweisbar sind. Zudem macht dieses, wie L. Grätz fand, schon in äußerst geringen Mengen die Platte empfindlich gegen die geringsten Temperaturunterschiede. Legt man nämlich im Dunkeln die Platte mit der photographischen Schicht nach unten in 1 cm Entfernung über eine 2 proz. Wasserstoffperoxydlösung und auf die Glasseite der Platte einige Münzen, so erscheinen diese beim Entwickeln hell oder dunkel abgebildet, je nachdem ihre Temperatur niedriger bzw. höher war als die des Glases.

Zur Darstellung von Wasserstoffperoxyd läßt man den molekularen Sauerstoff nicht auf Wasserstoff, sondern zunächst auf Natriummetall oder Baryumoxyd bei höherer Temperatur wirken:



und zersetzt diese Peroxyde durch verdünnte Säuren bei niederer Temperatur:



Weil das Baryumsulfat in Wasser unlöslich ist, gewinnt man nach 2. eine reine verdünnte Lösung, nach 1. enthält diese Natriumbisulfat.

Aus Baryumperoxyd und Säure hat Thénard 1818 zuerst das Wasserstoffperoxyd erhalten.

Auch aus der Überschwefelsäure stellt man neuerdings Wasserstoffperoxyd dar:  $\text{S}_2\text{O}_8\text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{SO}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ .

Um reines konzentriertes Wasserstoffperoxyd zu erhalten, destilliert man die verdünnten Lösungen bei möglichst niederem Druck und dementsprechend niedriger Temperatur, so daß zuerst fast nur reines Wasser, dann das konzentrierte Produkt übergeht. Dieses bildet nach wiederholtem Destillieren eine dickflüssige farblose bzw. erst bei 1 m Schichtdicke blaue Flüssigkeit, die schwach sauer reagiert und bei  $-10^\circ$  zu säulenförmigen Kristallen erstarrt (Wolffenstein, Staedel).

In der Praxis begnügt man sich indessen mit einer 30 proz. Konzentration, wie sie das käufliche Perhydrol aufweist. Für medizinische und analytische Zwecke dient eine 3 proz. Lösung.

Verhalten. Mit dem Wasser zeigt das Wasserstoffperoxyd nur eine entfernte oberflächliche Ähnlichkeit, indem es sich mit manchen Salzen ähnlich wie das Kristallwasser verbindet, so mit Kaliumcarbonat



zu  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ ; mit Natriumphosphat zu  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ , auch mit Natriumsulfat und ganz besonders mit Borax, worauf bei diesem noch einzugehen ist.

Das Wasserstoffperoxyd ist in bezug auf Wasser und Sauerstoff eine endotherme Verbindung und zerfällt unter Wärmeentwicklung:  $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 45 \text{ Cal.}$

Dementsprechend zersetzen sich schon verdünnte Lösungen bei längerem Aufbewahren, namentlich im Sonnenlicht und in Gegenwart katalytisch wirkender Stoffe. Als solche sind wirksam: alkalische Reaktion, selbst die Spuren von Alkali, die aus den Gläsern abgegeben werden, machen sich hierin schon bemerklich, rauhe Oberflächen wie Kieselerde, Glaspulver, Kohleteilchen und ganz besonders Braunstein, sowie die Platinmetalle.

Gibt man z. B. in 30 proz. Perhydrol etwas gepulverten Braunstein (Mangandioxyd), oder bringt man die Flüssigkeit auf ein rauhes Platinblech, so tritt verpuffungsartige Zersetzung ein, und höchst konzentriertes Wasserstoffperoxyd kann heftig explodieren, wenn irgendwie Staubeilchen hineingeraten.

Echte Katalysatoren, wie hier Braunstein oder Platin, beschleunigen Reaktionen, ohne sich selbst stofflich zu verändern; sie wirken nur mittels der von ihrer Oberfläche ausgehenden Kräfte.

Auch in vielen pflanzlichen und tierischen Flüssigkeiten, so in der Rübe, dem Meerrettich, im Blut, im Speichel, finden sich Katalysatoren, die man wegen ihrer spezifisch zersetzenden Wirkung auf das Wasserstoffperoxyd „Peroxydasen“ nennt, und denen eine besondere Bedeutung für die Oxydationsprozesse im Organismus zukommt.

Wie Bredig gezeigt hat, ist die Wirkung dieser Peroxydasen der von fein verteilten Platinmetallen insofern auffallend ähnlich, als beide ganz verschiedene Stoffklassen durch dieselben Bedingungen in ihrer Wirksamkeit gefördert bzw. verhindert werden.

Setzt man zu einer 3 proz. Wasserstoffperoxydlösung eine Spur<sup>1)</sup> Platinsol (siehe bei Platin), d. h. im Lösungszustande befindliches feinst verteiltes Platin, so findet bei alkalischer Reaktion schnell, bei saurer langsam die Zersetzung in Wasser und Sauerstoff statt, desgleichen, wenn man an Stelle des Platins einen Tropfen Blut verwendet. Hat man aber vorher diese Katalysatoren, nämlich Platin bzw. Blut, mit sehr geringen Mengen Blausäure, Cyankalium, Kohlenoxyd, Jod, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff behandelt, so vermögen sie Wasserstoffperoxyd nicht mehr oder erst nach längerer Zeit wieder zu zersetzen. Man spricht in solchen Fällen von einer Vergiftung des Katalysators bzw. des Kontaktes (wenn der Katalysator mit fester Ober-

<sup>1)</sup> Die katalysierende Wirkung des Platins ist so außerordentlich stark, daß noch 1 g solches feinst verteiltes Platin in 300 000 Liter beliebige Mengen Wasserstoffperoxyd deutlich zersetzt.



fläche, wie z. B. ein Stück Platinblech, zur Verwendung kommt), um die Analogie mit der Schädigung der Blutperoxydase zum Ausdruck zu bringen.

Vergiftungserscheinungen echter Katalysatoren treten nicht bloß im Verhalten gegen Wasserstoffperoxyd zutage, sondern auch gegen andere katalysierbare Stoffe, und es ist in allen Fällen auf die Abwesenheit obiger Gifte besonders zu achten (siehe bei  $\text{SO}_3$ ).

Wahrscheinlich berühren die Vergiftungen von Kontakten und Katalysatoren darauf, daß deren Oberflächen die Gifte besonders stark anziehen und sich damit bedecken, so daß die zu katalysierenden Stoffe von der Oberfläche verdrängt und damit dem Einfluß der Oberflächenkräfte entzogen werden.

Die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds wird durch Zusatz von 0,04 Proz. Phenacetin, desgleichen Antifebrin, sowie durch Harnstoff auffallend verzögert, so daß z. B. in Gegenwart von 1:2000 Antifebrin (Acetanilid) die Zersetzung in fünf Monaten nur 2,7 Proz. beträgt. Unter den Namen Perhydrit und Ortizon werden feste Präparate aus Wasserstoffperoxyd und Harnstoff in den Handel gebracht.

Auch Säuren, wie 0,0007 g Schwefelsäure im Liter, und konzentrierte Chlornatriumlösung hemmen den Zerfall.

Konzentriertes 30 proz. Perhydrol wird am besten in Glasflaschen aufbewahrt, die innen mit Paraffin überzogen sind.

**Oxydierende Wirkungen.** Weil das Wasserstoffperoxyd unter Abgabe von Sauerstoff leicht zerfällt, wirkt es vielfach als kräftiges Oxydationsmittel, besonders in Gegenwart von geringen Mengen Eisensalzen. So wird Indigolösung entfärbt, Eisenvitriol zu Ferrisalz oxydiert, schweflige Säure zu Schwefelsäure, Jodwasserstoff zu Jod und Wasser, salpetrige Säure zu Salpetersäure, arsenige Säure zu Arsensäure, Chromoxyd in alkalischer Lösung zu chromsauren Salzen, Manganoxydul zu Mangandioxyd, wie denn allgemein das Wasserstoffperoxyd im chemischen Laboratorium als sauberes, keinen Rückstand hinterlassendes Oxydationsmittel vielfache Anwendung findet.

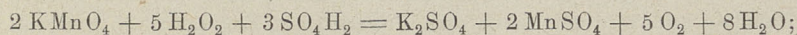
Auf der milden Oxydationswirkung verdünnter Wasserstoffperoxydlösungen beruht die Verwendung zum Bleichen von Haaren bzw. zum Blondfärben dunkler Haare in der Kosmetik und in der Pelzfärberei, zum Bleichen von Rohseide, Tussahseide, Straußenfedern, Elfenbein usw., desgleichen in der Medizin als Antiseptikum, sowohl zur Wundbehandlung, als insbesondere zum Ausspülen der Mund- und Rachenhöhle. Gurgeln mit 2- bis 3 proz. Wasserstoffperoxyd ist das beste Mittel zur Bekämpfung infektiöser Halserkrankungen. Auch in der Photographie und in der Textilindustrie dient verdünntes Wasserstoffperoxyd zum Beseitigen von Thiosulfatresten aus den Platten bzw. von Hypochloriten und Sulfiten aus den gebleichten Geweben.

Konzentriertes, z. B. 30 proz. Perhydrol erzeugt auf der Haut ein juckendes Brennen und weiße Flecken; doch gehen diese Erscheinungen bald vorüber ohne nachhaltige Ätzungen.



**Reduzierende Wirkungen.** Es erscheint zunächst befremdend, daß ein und dieselbe Substanz sowohl als Oxydationsmittel, wie auch als Reduktionsmittel wirken kann, da Sauerstoffabgabe und Sauerstoffentzug sich auszuschließen scheinen. erinnert man sich aber daran, daß das Wasserstoffperoxyd seinen Bildungsweisen nach das erste Reduktionsprodukt des Sauerstoffmoleküls, nämlich  $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$  ist, so wird seine Reduktionswirkung verständlich. Es wird das Wasserstoffperoxyd wieder zum Sauerstoffmolekül werden und dabei die beiden Wasserstoffatome als Reduktionsmittel abgeben können.

In der Tat erscheint das Wasserstoffperoxyd vielfach als ein sehr gutes, bequem zu verwendendes Reduktionsmittel. Gibt man zu einer Silbernitratlösung Wasserstoffperoxyd und dann Kalilauge, so fällt nicht Silberoxyd, sondern metallisches Silber aus, während Sauerstoff entweicht:  $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ , desgleichen, aber langsamer, wird Quecksilberoxyd zum Metall reduziert. Goldchlorid gibt schon in verdünnter saurer Lösung das Metall, Kaliumpermanganatlösung wird in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure zu Mangansalz reduziert:



aus der hierbei entwickelten Sauerstoffmenge oder aus dem Verbrauch an Kaliumpermanganat kann man den Gehalt einer Lösung an Wasserstoffperoxyd bestimmen.

Chlorkalk,  $\text{CaOCl}_2$ , wirkt gleichfalls auf Wasserstoffperoxyd oxydierend:  $\text{CaOCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CaCl}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , und auf diesem Wege stellt man sich im Kippschen Apparat aus schwach angesäuertem verdünnten Wasserstoffperoxyd und gepreßten Chlorkalkstücken öfters Sauerstoff in regelmäßigem Gasstrom her.

Sehr schön läßt sich die oxydierende und die reduzierende Wirkung in folgenden Versuchen zeigen:

Man schüttelt eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Wasserstoffperoxydlösung mit Äther, gibt dann einen Tropfen Kaliumbichromatlösung zu und schüttelt wieder. Der Äther färbt sich tiefblau infolge der Oxydation der Chromsäure zur blauen Überchromsäure,  $\text{CrO}_5\text{H}$ , bald aber verblaßt die blaue Farbe und die wässrige Lösung erscheint grün, weil die Überchromsäure bis zum grünen Chromisalz reduziert wurde.

Versetzt man eine Wasserstoffperoxydlösung mit Bleiacetat, so entsteht anfangs ein rotbrauner Niederschlag von wasserhaltigem Bleidioxyd, der bald wieder heller wird und unter Reduktion in das wasserhaltige farblose Bleioxyd übergeht.

### **Säurenatur des Wasserstoffperoxyds, Peroxyde, Autoxydation.**

Während das Wasser neutral reagiert, erscheint infolge des erhöhten Sauerstoffgehaltes das Wasserstoffperoxyd als schwache Säure und reagiert nach Wolfenstein in konzentrierter Lösung deutlich sauer



gegen Lackmuspapier. Genauere Messungen von Joyner ergaben, daß die Säurestärke des Wasserstoffperoxyds erheblich hinter der von Kohlen-säure zurücksteht. Doch hat J. d'Ans das salzartige Ammoniumhydroperoxyd,  $\text{NH}_4\text{O}_2\text{H}$ , sowie  $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2$  und die Alkalisalze,  $\text{KO}_2\text{H}$  und  $\text{NaO}_2\text{H}$ , darstellen können; auch das Natriumperoxyd,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , sowie das Baryumperoxyd,  $\text{Ba}_2\text{O}_4$ , kann man gleichfalls als Salze auffassen, aus denen durch verdünnte Salz- oder Schwefelsäure das Wasserstoffperoxyd in derselben Weise freigemacht wird, wie sonst eine schwächere Säure durch eine stärkere. Gibt man zu Barytwasser Wasserstoffperoxyd, so bildet sich das salzartige Baryumperoxyd und kristallisiert wasserhaltig aus.

Solche Verbindungen, in denen das Wasserstoffperoxyd die Rolle einer Säure spielt, nennt man Peroxyde. Wir werden diesen im folgenden öfters begegnen und können hier nur die wichtigsten kurz erwähnen.

Obenan steht das orangerote Titanperoxyd,  $\text{TiO}_3$ , auf dessen Bildung der beste und sicherste Nachweis des Wasserstoffperoxyds beruht.

Erhitzt man käufliches Titandioxyd, auch Titansäure genannt, mit dem doppelten Volumen konzentrierter Schwefelsäure bis zum starken Rauchen und verdünnt nach dem Erkalten mit Eiswasser, so hat man ein Reagens, von dem schon wenige Tropfen genügen, um in äußerst verdünnten Wasserstoffperoxydlösungen noch eine deutliche Gelbfärbung hervorzurufen. Konzentriertere Lösungen erscheinen rotgelb, und man kann mittels einer Vergleichslösung den Gehalt an Wasserstoffperoxyd aus der Stärke der Farbe, d. h. kolorimetrisch bestimmen.

Thoriumnitratlösung wird durch Wasserstoffperoxyd als gelatinöses Thoriumperoxyd, auch Cersalzlösung in Gegenwart von essigsaurem Natron als orangerotes Cerperoxyd gefällt.

Ähnlich wie mit dem naszierenden Wasserstoff und mit Natriummetall oder Baryumoxyd verbindet sich der molekulare Sauerstoff auch vielfach mit anderen oxydierbaren Stoffen zunächst zu Peroxyden,  $\text{O}_2\text{:R}$ , die dann, wie das Wasserstoffperoxyd selbst, ein Atom Sauerstoff abgeben können, während sie das zweite Sauerstoffatom unter Bildung beständiger Oxyde verbrauchen.

Das abgegebene Sauerstoffatom wirkt dann auf andere Stoffe, die sich durch molekularen Sauerstoff selbst nicht oxydieren lassen, oxydierend, und so kommt eine Sauerstoffübertragung vom selbstoxydierbaren Autoxydator zum nicht selbstoxydierbaren Empfänger Akzeptor zustande, bei der schließlich der Sauerstoff hälftig vom Autoxydator und hälftig vom Akzeptor verbraucht wird.

Durch diese Auffassung vom Wesen der langsamen Oxydationen, wie sie M. Traube angebahnt und C. Engler ausgebildet hat, wird uns die Aktivierung des Sauerstoffs durch selbstoxydierbare Stoffe vollkommen klar, und wir wissen nun, wie die Trägheit des molekularen Sauerstoffs bei niederen Temperaturen überwunden werden kann.

So oxydiert sich z. B. arsenigsaures Natron an der Luft erst nach Zusatz des selbstoxydablen Natriumsulfits (Jorissen), Indigosulfosäure nach Zusatz von Palladiumwasserstoff, desgleichen Jodkaliumlösung zu Jod, Ammoniak zu salpetriger Säure. Letzteres findet auch statt, wenn man Ammoniakwasser und Luft mit dem selbstoxydablen Kupfermetall schüttelt. Ferner vermag der selbstoxydable Palladiumwasserstoff Sauerstoff zu über-



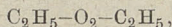
tragen auf Benzol unter Bildung von Phenol, auf Kohlenoxyd unter Bildung von Kohlensäure. Nach F. Haber vermag das schwefligsaure Natron bei seiner freiwilligen Oxydation an der Luft Nickeloxydul zum schwarzen höheren Nickeloxyd zu oxydieren. W. Manchot hat an vielen Beispielen aus der organischen Chemie die Sauerstoffübertragung von Autoxydatoren, wie Indigoweiß, Hydroanthranol, auf Akzeptoren untersucht und stets die hälftige Verteilung des Sauerstoffs bestätigt gefunden.

Vielfach kann man bei Autoxydationen das Auftreten von Wasserstoffperoxyd nachweisen, indem das zuerst entstandene Peroxyd durch Wasser gespalten wird:  $O_2 : R + H_2O = H_2O_2 + OR$ , oder indem der bei der Autoxydation aus Wasser abgespaltene naszierende Wasserstoff das Sauerstoffmolekül aus der Luft zu Hydroperoxyd reduziert.

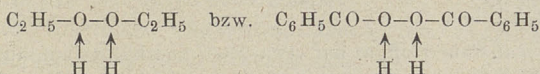
So entsteht nach Schönbein bei der Autoxydation von Blei in verdünnter Schwefelsäure für jedes Molekül Bleisulfat ein Molekül Wasserstoffperoxyd, desgleichen nach M. Traube bei der Oxydation von Zink unter Wasser und Luft:  $Zn + 2 H_2O + O_2 = Zn(OH)_2 + H_2O_2$ .

**Strukturformel des Wasserstoffperoxyds.** Wir haben diese bisher, entsprechend der Bildung aus dem Sauerstoffmolekül und Wasserstoff, zu  $H-O-O-H$  angenommen, obwohl, wie namentlich Brühl hervorhob, aus seinen eigenen und aus den Beobachtungen von Traube auch eine andere Formel mit einem vierwertigen Sauerstoffatom,  $O=O<\overset{H}{\underset{|}{H}}$ , abgeleitet werden kann.

Durch die neuesten Untersuchungen von A. v. Baeyer sowie R. Willstätter ist indessen die hier angenommene Formel bewiesen worden. Es zeigte sich nämlich, daß das Äthylperoxyd,



und ebenso das Benzoperoxyd,  $C_6H_5CO \cdot O_2 \cdot COC_6H_5$ , bei der Reduktion durch naszierenden Wasserstoff glatt in Alkohol,  $C_2H_5OH$ , bzw. in Benzoesäure,  $C_6H_5CO_2H$ , gespalten werden, was nur mit den entsprechenden Formeln:



in Einklang zu bringen ist, nicht aber mit der Annahme von Brühl, nach welcher  $C_2H_5-O-C_2H_5$  bzw.  $C_6H_5-CO-O-COC_6H_5$  Äther,  $C_2H_5-O-C_2H_5$ ,

bzw. Benzoesäureanhydrid,  $C_6H_5-CO-O-COC_6H_5$ , geben müßten.

Wir haben diese für den Anfänger noch kaum verständliche Beweisführung hier gebracht, um gleich von vornherein darauf hinzuweisen, wie schwierig es ist, die einfachsten anorganischen Stoffe ihrem inneren Bau nach zu erforschen, und daß die Beweisführung für unsere Formeln meist erst mit Hilfe komplizierter Umsetzungen möglich ist.

### Ozon, $O_3$ , auch aktiver Sauerstoff genannt,

Siedepunkt  $-119^\circ$ , spezifisches Gewicht des Gases  $= 1,658$  (Luft  $= 1$ ), Molekulargewicht 48, wurde schon 1785 von Marum beim Durchschlagen elektrischer Funken durch Sauerstoff beobachtet, 1840 von Schönbein als Beimengung in dem elektrolytisch entwickelten Sauerstoff aufgefunden und von Marignac und Delarive als eine Modifikation des Sauerstoffs erkannt; Soret bestimmte das spezifische Gewicht und damit das Molekulargewicht des Gases.

Der Name Ozon kommt von dem griechischen Verbum ὀζειν riechen und drückt die wesentlichste Eigenschaft dieses Stoffes aus. Noch in



einer Verdünnung von 1:500 000 Luft erkennt man das Ozon an seinem Geruch, der einerseits an Stickoxyde, andererseits an Chlorkalk erinnert. Größere Mengen von Ozon erzeugen Atmungsbeschwerden, Nasenbluten, Kopfschmerzen und können sogar tödlich wirken.

**Vorkommen.** Das Ozon findet sich in den oberen Schichten der Atmosphäre, wo die ultravioletten Strahlen der Sonne noch ungeschwächt auf den Sauerstoff der Luft einwirken, und gelangt von da aus durch die bei hohem Barometerstand abwärts steigenden Strömungen auch an die Erdoberfläche. In Höhen von 12 km über dem Meere beträgt der Ozongehalt 0,04 mg auf 0,3 cbm, in der Nähe der Erdoberfläche nur 0,0001 mg auf 0,3 cbm (Hayhurst).

**Bildung und Darstellung.** Um die sehr zahlreichen Bildungs- und Darstellungsweisen des Ozons verstehen zu können, sei vorausgeschickt, daß dieses 3 Sauerstoffatome, im Molekül labil vereinigt, enthält, entsprechend der Formel  $O_3$ . Damit nun das beständige Sauerstoffmolekül  $O_2$  in Ozon übergehen kann, müssen zunächst freie Sauerstoffatome abgespalten werden, die dann größtenteils sich wieder zu  $O_2$ -Molekülen und nur in untergeordnetem Maße zu  $O_3$ -Molekülen verbinden. Demgemäß erreicht man auch in den besten Ozonapparaten höchstens 15 Proz. Ausbeute neben 85 Proz. molekularem gewöhnlichen Sauerstoff. Bei der Unbeständigkeit des Ozons oberhalb der Zimmertemperatur ist es unbedingt erforderlich, entweder die Ozonisierung bei niederen Temperaturen vorzunehmen, oder die Gase so schnell als möglich abzukühlen.

Erhitzt man Sauerstoffgas auf etwa  $2000^{\circ}$  und kühlt dann äußerst schnell ab, so erreicht man nur eine Ozonisierung von 0,13 Proz. (Franz Fischer); doch kann man an der Spitze einer Wasserstofflampe in Luft Ozon mittels der schwarzblauen Flecken, die dieses auf Silberblech erzeugt, nachweisen (W. Manchot). Durch Einblasen von Luft in brennendes Leuchtgas hat schon Rumine (1872) Ozon erhalten.

Besser gelingt die Ozonisierung mittels der ultravioletten Strahlen einer Quecksilberdampf Lampe. Sobald eine solche in Tätigkeit gesetzt wird, nimmt man einen starken Geruch nach Ozon wahr, und man kann auch mit den später zu besprechenden Reagenzien solches nachweisen. Noch intensiver ist die ozonisierende Wirkung der ultravioletten Strahlen im Innern einer Entladungsröhre; wird diese mit Sauerstoff von mehreren Zentimetern Druck gefüllt und von außen mit flüssiger Luft gekühlt, so wird durch elektrische Entladungen aller Sauerstoff in Ozon verwandelt, und das Innere der gekühlten Röhre überzieht sich mit einer dunkelblauen Haut von flüssigem Ozon (Goldstein). Auch die Strahlen der radioaktiven Stoffe erzeugen in Luft Ozon.

Bei der Elektrolyse verdünnter gekühlter Schwefelsäure entwickelt sich an Platin- oder Goldanoden Ozon, ganz besonders, wenn diese so weit verkleinert werden, daß dort die Stromdichte hohe Werte erreicht. Man füllt z. B. eine Platinschale als Kathode mit 20proz. Schwefelsäure, stellt sie in Eis und läßt in der Mitte der Oberfläche einen Platindraht als Anode in die Säure tauchen. Mit dem dort entwickelten Sauerstoff von 4 bis 5 Proz. Ozongehalt kann man alle Reaktionen des Ozons ausführen. Noch bessere Ausbeuten erhält man bei der Elektrolyse von wässriger Flußsäure.



Bis zu 12 Proz. Ozon im Sauerstoff gelangte H. v. Wartenberg, indem er aus verdünnter Schwefelsäure durch Gleichstrom in einem als Anode dienenden gekühlten Platinrohr Sauerstoff entwickelte und über den Gleichstrom einen Wechselstrom lagerte.

Am längsten bekannt ist die Bildung von Ozon unter der Einwirkung elektrischer Entladungen auf Luft oder Sauerstoff. Schlägt z. B. der Funkenstrom eines größeren Induktoriums durch Luft, so riecht man alsbald Ozon, und wenn man durch Gegenüberstellung einer spitzen- und einer scheibenförmigen Elektrode der Entladung die Form des Glimmlichtes gibt, so steigt der Gehalt an Ozon bis auf mehrere Prozente.

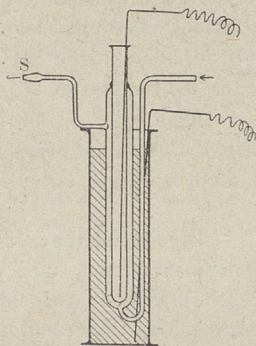
**Darstellung.** Weitaus am besten erreicht man die Ozonisierung des Sauerstoffs, wie ziemlich allgemein die Aktivierung von Gasgemischen mittels der sogenannten stillen elektrischen Entladung, wie sie zuerst Siemens (1858) und dann Kolbe anwandten.

Hierzu belegt man ein doppelwandiges Glasrohr außen und innen mit Stanniol, verbindet die beiden Belege mit den Enden eines Induktoriums und leitet durch den Zwischenraum der beiden Glasröhre das Gas. Neuerdings ersetzt man die Stanniolbelege durch Umgebung des äußeren Rohres mit Wasser und durch Einführen eines Drahtes in das sonst leere innere Rohr (Fig. 31). Das Gas, in unserem Fall der Sauerstoff, tritt in der Richtung des Pfeiles ein, geht durch den Zwischenraum der beiden Glasröhren und tritt aus dem mit Glasschliff versehenen Ende S heraus. Die Drahtenden vermitteln die Verbindung mit dem Induktorium. Durch Hintereinanderschaltung mehrerer solcher Röhren konnte C. Harries bei einer Durchgangsgeschwindigkeit des Sauerstoffs von 0,5 Liter in der Minute 10 Proz. Ozon und bei 0,2 bis 0,25 Liter pro Minute sogar 13 bis 14 Proz. Ozon erhalten.

Ähnliche Ausbeuten erreicht man mit Hilfe der neuen Siemens-Ozonapparate, wie sie jetzt für technische Zwecke Verwendung finden.

Die Wirkung der stillen elektrischen Entladung beruht auf dem schnellen Wechsel der elektrischen Potentiale zwischen den beiden Belegen; doch darf man nicht annehmen, daß die hierdurch ausgelösten Erschütterungen des dazwischen liegenden Dielektrikums nach Art von Lichtstrahlen auf das Gas einwirken. Denn bei der geringen Zahl von Wechseln in der Sekunde müssen diese elektrischen Strahlen eine so große Wellenlänge haben, daß daneben die Dimensionen der Gasmoleküle verschwinden, und da sich bisher stets nur solche Strahlen als chemisch wirksam erwiesen, deren Wellenlängen gleich oder kleiner sind als die des sichtbaren Lichtes, ist nicht einzusehen, wie die millionenmal längeren Wellen, die ein Induktorium erzeugen kann, so auffällig stark auf Gase wirken sollten. Wahrscheinlich bewirkt das

Fig. 31.



Ozon durch stille elektrische Entladung.



angelegte elektrische Potential eine elektrische Polarisierung der Gasmoleküle, bei deren Wechsel elektrische Ladungen innerhalb der Moleküle so weit verschoben werden, daß hierdurch Auflockerung und sogar Trennung des Molekularverbandes der Atome erreicht wird.

Auch auf rein chemischem Wege entsteht Ozon, so beim Zerfall von Wasserstoffperoxyd, insbesondere von dessen Schwefelsäureverbindung, nämlich der Caroschen Säure (siehe bei Überschwefelsäure). Läßt man auf Baryumperoxyd konzentrierte Schwefelsäure tropfen, so entweicht, namentlich bei guter äußerer Kühlung, ozonreicher Sauerstoff. Das aus Kaliumpermanganat und konzentrierter Schwefelsäure entstehende violette Manganheptoxyd,  $Mn_2O_7$ , zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in Mangandioxyd und Sauerstoff, der so reich an Ozon ist, daß man damit Äther entzünden kann. Hierzu übergießt man in einem Schälchen etwa 3 g Kaliumpermanganat mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Schwefelsäure und nähert dann der Oberfläche ein mit Äther getränktes Asbestbündel, worauf alsbald Entflammung erfolgt.

Auch der aus Kaliumchlorat und Braunstein entwickelte Sauerstoff enthält durch den Geruch deutlich nachweisbare Mengen Ozon.

Wenn Phosphor, mit Wasser befeuchtet, sich an der Luft oxydiert, entsteht ebenfalls Ozon und in ähnlicher Weise bei vielen Vorgängen, wo der molekulare Sauerstoff bei niederer Temperatur in Reaktion tritt oder wo Sauerstoff aus Verbindungen frei gemacht wird.

Eine sehr ergiebige Darstellungsweise von Ozon beruht auf der Elektrolyse einer wässrigen Flußsäure, wobei an der gekühlten Anode hochprozentiges Ozon auftritt (siehe auch bei Fluor).

**Eigenschaften.** In Wasser ist das Ozon schwer löslich, indem bei normalem Druck und gewöhnlicher Temperatur nur 0,98 g Ozon von 1 Liter Wasser aufgenommen werden. Leichter löst sich Ozon in Eisessig oder in Tetrachlorkohlenstoff mit blauer Farbe (Franz Fischer).

Gasförmiges konzentriertes Ozon ist schön blau gefärbt, wie man dies am besten beobachtet, wenn man den ozonreichen Sauerstoff aus der oben geschilderten Ozonröhre unter Vermeidung von Kautschukverbindungen (weil diese Ozon lebhaft verbrauchen) mittels angeschliffener Glasröhren in ein dünnwandiges Glasrohr leitet, das von außen mit flüssiger Luft gekühlt ist. Die zunächst hellblaue Flüssigkeit wird nach dem Herausnehmen aus dem Kältebad zusehends tiefer blau bis indigoblau, indem zunächst der leichter flüchtige Sauerstoff verdampft und das Ozon sich im Rückstand anreichert.

In dem äußerst charakteristischen Absorptionsspektrum des Ozons treten besonders zwei Bänder auf von den Wellenlängen 609,5 und 577,0, die zu beiden Seiten der gelben Natriumdoppellinie liegen. Hartley schreibt einen Teil der Begrenzung des Sonnenspektrums sowie die blaue Farbe des Himmels dem Absorptionsvermögen des atmosphärischen Ozons zu.

Die Absorption des ultravioletten Lichtes durch Ozon hat nach Fabry ein Maximum bei  $\lambda = 255,0$  und ist so enorm intensiv, daß eine Ozonschicht



von nur  $25 \mu$  die Lichtintensität auf die Hälfte herabsetzt. Demnach absorbiert hier das Ozon stärker, als Metalle im sichtbaren Spektrum das Licht aufnehmen.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen, zerfällt das Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff:  $2\text{O}_3 = 3\text{O}_2 + 70 \text{ Cal.}$ , d. h. für 96 g Ozon werden 70 große Calorien entwickelt. Deshalb explodiert konzentriertes Ozon, wie es bei dem vorstehenden Versuch nach Verdampfung des Sauerstoffs schließlich sich in der Glasröhre ansammelt, bei raschem Erwärmen oder in Berührung mit einem terpentinbefeuchteten Holzspan mit größter Gewalt unter Zertrümmerung des Glases.

Aus der mit dieser Zersetzung verbundenen Volumenzunahme ozonreichen Sauerstoffs hat man zuerst das Molekulargewicht des Ozons abgeleitet und diese Formel später durch Bestimmung der Dampfdichte wie auch der Diffusionsgeschwindigkeit bestätigt.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird der Zerfall des Ozons katalytisch beschleunigt durch Alkalilösungen, wohl auch durch Wasser selbst, weshalb das in den Handel gebrachte Ozonwasser meist kein Ozon, sondern Stickoxyde enthält. Die höheren Oxyde von Mangan, Blei, Kobalt, Nickel, sowie die Oxyde von Eisen, Kupfer, Silber und auch die Platinmetalle zerstören das Ozon schnell.

In chemischer Hinsicht ist das Ozon naturgemäß das stärkste Oxydationsmittel, das wir kennen. So wird Silberblech, am besten nach vorherigem kurzen Erwärmen, von Ozon mit einer Silbersuperoxydschicht bedeckt, die infolge ihrer geringen Dicke zunächst schöne bunte Interferenzfarben, meist von Rotbraun nach Stahlblau, erzeugt. Ein Quecksilbertropfen verliert in Berührung mit ozonhaltigem Sauerstoff seine Beweglichkeit, weil die Oberfläche oxydiert wird. Aus verdünnter Jodkaliumlösung wird Jod und freies Alkali gebildet:



Dieses gleichzeitige Auftreten von freiem Jod und Ätzkali, das man mit Stärkekleister und mit rotem Lackmus nachweist, unterscheidet das Ozon von den vielen sonstigen Oxydationsmitteln, die auch Jod abscheiden können, aber dabei stets das Alkali binden, wie z. B. das Chlor:  $2 \text{ KJ} + \text{Cl}_2 = 2 \text{ KCl} + \text{J}_2$ . Leitet man größere Mengen Ozon ein, so wird das Jod weiterhin zu Jodsäure oxydiert, trockenes Jod zu Jodijodat.

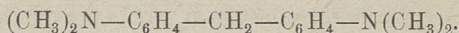
Hier wirkt das Ozon nur mit einem Drittel seines Sauerstoffgehaltes, nämlich mit einem Atom pro Molekül, oxydierend, während gewöhnlicher molekularer Sauerstoff frei wird, desgleichen gegen Arsenik, Merkuronitrat, Ferrosulfat, Thalliumhydroxyd, während Zinnchlorür, Alkalisulfide und Polysulfide sowie Natriumthiosulfat in neutraler und Sulfid in saurer Lösung den ganzen Sauerstoff des Ozons verbrauchen, um schließlich in Sulfat überzugehen. Wird indessen alkalische Thiosulfatlösung oder neutrales Sulfid dem Ozon ausgesetzt, so werden von diesem 2 At. Sauerstoff verbraucht und 1 At. frei gemacht. Wahrscheinlich bilden sich zunächst Anlagerungen von Ozon an die oxydierbaren Moleküle und je nach den besonderen Umständen zerfallen diese in verschiedener Weise (E. Riesenfeld).



Chlor- oder Brom-Wasserstoffsäure werden zu freiem Chlor bzw. Brom oxydiert, Ammoniak zu salpetriger Säure und Salpetersäure. Alle Metalle, mit Ausnahme von Gold, Platin, Iridium, werden zu den höchsten Oxyden oxydiert, Schwefelmetalle zu Sulfaten.

Auffallenderweise wird gasförmiger Wasserstoff im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur durch Ozon innerhalb einer Stunde nicht angegriffen, wohl aber im Lichte einer Quecksilberdampflampe (F. Weigert). Wasserstoffperoxyd und Ozon zersetzen sich gegenseitig zu Wasser und Sauerstoff. Kohle wird zu Kohlensäure oxydiert.

Auf der oxydierenden Wirkung des Ozons beruhen auch die zum Nachweis dienende Bräunung von Thalloxydypapier, die Bläue von Guajakharztinktur sowie die Violett-färbung von Tetramethylbasen-papier. Dieses letztere, meist Arnolds Reagens genannt, bereitet man durch Tränken von Papier mit der alkoholischen Lösung von Tetramethyldiaminodiphenylmethan:



Eine Verwechslung mit anderen Oxydationsmitteln ist bei Arnolds Reagens gut zu vermeiden, da z. B. höhere Stickoxyde gelb, Chlor- oder Bromoxyde blau färben und Wasserstoffperoxyd nicht färbt.

Indigolösung wird zu gelbem Isatin oxydiert, wie denn Ozon ein vorzügliches Bleichungsmittel ist und deshalb namentlich zum Bleichen von Ölen, Fetten, Zuckersäften verwendet wird.

Das Ozon eignet sich ganz besonders gut zum Sterilisieren von Trinkwasser, da es fast alle Bakterien tötet, ohne daß dabei das Wasser durch irgendeinen Fremdstoff verunreinigt wird.

In Petersburg wurde von Siemens & Halske ein großes Ozonwasserwerk eingerichtet, in dem das Newawasser so vollkommen gereinigt wird, daß der Keimgehalt höchstens noch drei Keime pro Kubikzentimeter beträgt. Namentlich Typhus- und Cholerakeime werden schnell und vollständig abgetötet. Zum Desinfizieren von Wohnräumen eignet sich das Ozon weniger gut, weil ozonisierte Luft erst bei einem Gehalt von 14 mg Ozon im Liter eine bakterientötende Wirkung zu zeigen beginnt und das Ozon zu schnell von den übrigen organischen Stoffen verbraucht wird.

Höchst charakteristisch wirkt Ozon auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe ein, indem es sich an die doppelten Bindungen  $>\text{C}=\text{C}<$  anlagert zu den Ozoniden  $>\text{C}-\text{C}<$ , die neuerdings Harries näher untersucht hat.

Diese Ozonide sind dicke, farblose oder hellgrüne Öle von erstickendem Geruch, die meist sehr leicht heftig explodieren. Hierauf beruht die Entzündung von Terpentinöl durch Ozon und wahrscheinlich auch die des Äthers infolge seines Gehaltes an dem ungesättigten Vinylalkohol. Weil diese Ozonide in verdünnten Lösungen kräftig oxydierend wirken, vermögen ätherische Öle, wie Lavendelöl, reines Terpentinöl, Zimmetöl, nach Behandlung mit verdünntem Ozon andere Stoffe zu bleichen.



Kautschuk nimmt Ozon ganz besonders lebhaft auf, weshalb beim Arbeiten mit Ozon alle Kautschukdichtungen der Apparate zu vermeiden sind. Das Kautschukozonid liefert mit Wasser Lävulindehyd, worauf Harries seine erfolgreichen Forschungen über die chemische Struktur des Kautschuks gründete.

Die Struktur des Ozons ist auch heute noch nicht vollkommen geklärt, insofern, als man zwischen den Formeln I.  $\text{O}=\text{O}-\text{O}$  und II.  $\text{O}=\text{O}=\text{O}$

nicht mit Sicherheit entscheiden kann; doch sprechen manche Gründe für II. Gegen die Annahme eines vierwertigen Sauerstoffatoms sind keine Bedenken mehr zu erheben, seitdem man in der organischen Chemie zahlreiche Oxoniumsalze mit vierwertigem Sauerstoff aufgefunden hat. Nach Versuchen von v. Baeyer und Villiger schien es auch sicher, daß das Ozon, ähnlich wie das ihm formal entsprechende Schwefeldioxyd, Salze bildet. Diese sogenannten ozonsauren Salze entstehen z. B. beim Überleiten von Ozon über gepulvertes Ätzkali sowie über Rubidium- und Cäsiumhydroxyd als intensiv orangefarbene Pulver, die durch Wasser und Säuren sofort unter Sauerstoffentwicklung zersetzt werden. Man hielt sie für identisch mit den beim Verbrennen dieser Metalle an der Luft gebildeten Tetroxyden, z. B. dem dunkelgelben  $\text{K}_2\text{O}_4$ , das man als wahres Salz des Ozons mit Kaliumoxyd ansah:  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{O}_3$ .

Aber W. Traube faßt diese letzteren neuerdings als Oxyperoxyde,  $(\text{K}-\text{O}-\text{O}-\text{K}) \cdot \text{O}_2$ , auf, weil durch verdünnte Schwefelsäure daraus 1 Mol  $\text{O}_2$  neben 1 Mol  $\text{H}_2\text{O}_2$ , also Wasserstoffperoxyd entsteht, so daß man sie nicht als Salze des Ozons bezeichnen kann.

Auch die aus Ozon und Ätzalkalien entstehenden Produkte sind keine wahren Salze des Ozons, sondern wahrscheinlich Oxyhydroxyde wie  $\text{KOH} \cdot \text{O}_2$  oder  $(\text{KOH})_2 \cdot \text{O}_2$ . Sie geben bei der Einwirkung von Säuren kein Wasserstoffsperoxyd, sondern nur molekularen Sauerstoff. Nach längerem Aufbewahren verlieren sie die orangegelbe Farbe und liefern dann bei saurer Zersetzung neben Sauerstoff auch Wasserstoffperoxyd.

Da man somit keine Salze des Ozons kennt, ist die Analogie mit dem Schwefeldioxyd nicht bewiesen und die Formel  $\text{O}=\text{O}=\text{O}$  kann zurzeit nur als wahrscheinlich richtig gelten.

## Stickstoff,

Zeichen N, von Nitrogen (Salpeterbildner), im Französischen Az von Azote, Wertigkeit 2, 3, 4 und 5.

Atomgewicht 14,01 (Sauerstoff = 16), Siedepunkt —  $195,7^0$  unter 760 mm und —  $196,2^0$  unter 714,5 mm Druck. Kritischer Druck 35 Atm., kritische Temperatur —  $146^0$ . Spezifisches Gewicht des flüssigen Stickstoffs 0,791 bei —  $195,5^0$  und 0,86 bei —  $200^0$ . Schmelzpunkt —  $210^0$ , spezifisches Gewicht des festen Stickstoffs 1,0265 bei —  $252,5^0$ . Gewicht von 1 Liter reinem Stickstoffgas bei  $0^0$  und 760 mm Druck = 1,2508.

**Vorkommen.** Der Stickstoff ist zwar auf der uns zugänglichen Erdoberfläche einschließlich des Luft- und Wassermeeeres relativ nur schwach, nämlich mit 0,02 Proz. vertreten, doch stehen, absolut genommen, gewaltige Vorräte dieses Elements uns zu Gebote, nämlich in der Luft, die zu  $\frac{4}{5}$  ihres Volumens aus diesem Gas besteht. Ein viel kleinerer Teil findet sich gebunden im Salpeter,  $\text{NO}_3\text{K}$  bzw.  $\text{NO}_3\text{Na}$ , im Ammoniak sowie in den Eiweißarten der pflanzlichen und der tierischen Organismen. Ferner ist Stickstoff in Gestalt von Nitriden im Granit



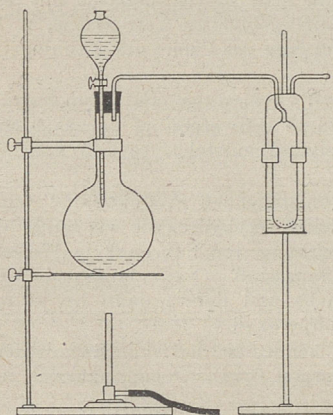
gefunden worden, und schließlich bringen die vulkanischen Ausströmungen dieses Element aus tieferen Erdschichten an die Oberfläche.

**Darstellung.** Entzieht man der Luft den Sauerstoff (wie dies weiter vorn schon gezeigt wurde) mittels Phosphor, Kohle, Kupfer und anderen oxydierbaren Stoffen, so bleibt ein Gas, das die Verbrennung und auch die Atmung nicht mehr unterhalten kann und deshalb Stickgas, Stickstoff oder Azote genannt wurde.

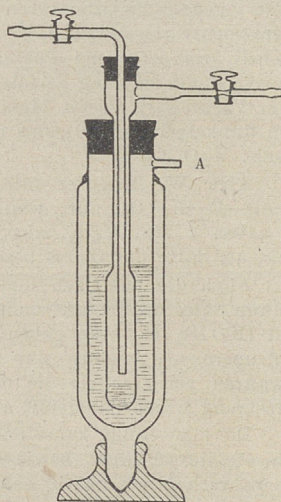
Dieser Rückstand ist aber nicht das reine elementare Stickstoffgas, wie man bis 1894 allgemein annahm; denn Rayleigh fand, daß

Fig. 33.

Fig. 32.



Darstellung von Stickstoff aus Natriumnitrit- und Ammoniumsulfatlösung.



Gefäß zum Verflüssigen von Stickstoff und anderen Gasen durch äußere Kühlung mittels flüssiger Luft.

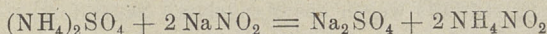
1 Liter dieses Luftstickstoffs 1,2572 g, 1 Liter reiner, aus chemischen Verbindungen abgeschiedener Stickstoff aber nur 1,2508 g wiegt. Gemeinsam mit Ramsay fand er, daß dieser Unterschied auf der Anwesenheit von spezifisch schwereren Gasen, zumal Argon, beruht. Näheres hierüber siehe unter den Edelgasen.

Für weitaus die meisten, zumal für alle technischen Zwecke, hindern aber diese Beimengungen die Verwendung des Stickstoffs nicht, weil sie unter keinen Umständen sich an den chemischen Reaktionen beteiligen.

Um reinen Stickstoff darzustellen, übergießt man in einem Zweiliterkolben 70 g festes Natriumnitrit mit einer lauwarmen Lösung von 200 g Ammoniumsulfat und 5 ccm Ammoniakwasser in 600 ccm Wasser, erwärmt gelinde und wäscht das entwickelte Gas mit einer Lösung von Kaliumbichromat in 10proz. Schwefelsäure.



Hierbei entsteht aus dem Ammoniumsulfat und dem Natriumnitrit nach der Gleichung



Natriumsulfat und Ammoniumnitrit, welch letzteres weiter sich umsetzt nach der Gleichung  $\text{NH}_4\text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  mit einer Geschwindigkeit, die man unter den oben gegebenen Verhältnissen mit der Temperatur ziemlich gut regulieren kann.

Die zahlreichen anderen Möglichkeiten, den Stickstoff aus seinen Verbindungen frei zu machen, sollen erst später besprochen werden.

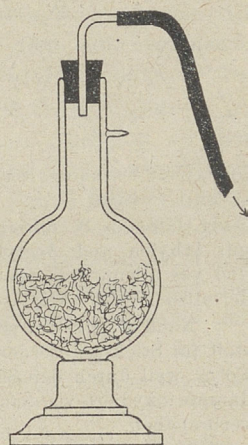
Um den gasförmigen Stickstoff zu verflüssigen, bedient man sich des Apparates Fig. 33. Dieser besteht aus einem doppelwandigen äußeren Glasgefäß, das mit flüssiger Luft zu etwa  $\frac{2}{3}$  gefüllt wird. Dann taucht man die innere, unten etwas erweiterte Röhre ein, schließt den Stopfen und leitet zunächst zur Verdrängung der Luft durch die innere Röhre reinen Stickstoff. Weil dieser um etwa  $10^\circ$  niedriger siedet als die äußere flüssige Luft, kann er zunächst nicht verflüssigt werden. Wenn man aber das obere Ansatzrohr A des äußeren Glasgefäßes mit einer Vakuumpumpe verbindet, so saugt diese über der flüssigen Luft die verdampfte Luft so schnell fort, daß infolge der beschleunigten Verdampfung die Temperatur auf etwa  $-220^\circ$  sinkt.

Als dann gelangt auch der Stickstoff im inneren Rohre auf die Verflüssigungstemperatur von  $-195,7^\circ$  und erscheint bald als farblose Flüssigkeit. Weiterhin kann der Stickstoff zum Gefrieren gebracht werden, wenn man ihn flüssig in einem doppelwandigen Gefäß der raschen teilweisen Verdampfung unter vermindertem Druck aussetzt, wie dies aus Fig. 34 deutlich wird.

**Eigenschaften.** Wie ja das Vorkommen von fast 78 Vol.-Proz. Stickstoff in der Atmungsluft erweist, ist er geruch- und geschmacklos, auch farblos wie die Luft selbst. Er löst sich im Wasser weniger auf als der Sauerstoff, nämlich 18 cem Stickstoffgas auf 1 Liter Wasser von  $10^\circ$ . Reichlicher als Wasser absorbiert das Blut den Stickstoff, aber nur in Gegenwart von Sauerstoff, so daß wahrscheinlich der Stickstoff durch das Oxyhämoglobin (den mit Sauerstoff gesättigten roten Blutfarbstoff) in lockerer Weise gebunden wird.

Der Stickstoff vermag aber die Atmung ebensowenig zu unterhalten wie die Verbrennung. Tiere ersticken in dem Gase, aber nicht

Fig. 34.



Vorführung von festem Stickstoff.

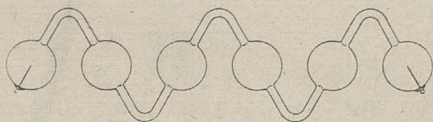


deshalb, weil der Stickstoff schädlich wirkt, sondern weil der zum Lebensprozeß erforderliche Sauerstoff fehlt. Eine Flamme erlischt im Stickstoffgas gleichfalls wegen des Mangels an Sauerstoff.

Unter vermindertem Druck in der Hittorfschen Röhre zeigt der Stickstoff ein aus sehr zahlreichen Linien bestehendes Bandenspektrum (s. die Spektre der Hauptgase).

Läßt man die Entladungen eines mittelgroßen Funkeninduktors durch weitere Röhren der Fig. 35 hindurchgehen, so leuchtet der verdünnte Stickstoff zunächst mit rötlichvioletttem Licht. Stellt man den Strom ab, so sieht man im Dunkeln ein gelbliches Nachleuchten, das binnen 10 bis 20 Sekunden verschwindet. Nach Strutt beruht diese Erscheinung auf der Bildung einer

Fig. 35.



Röhre zur Vorführung von aktivem Stickstoff.

aktiven Form von Stickstoff, indem wahrscheinlich die Gasmoleküle gespalten werden und elektrisch geladene Atome (Ionen) auftreten, die sich dann unter Lichtentwicklung wieder vereinigen.

Der aktive Stickstoff ist im chemischen Sinne sehr reaktionsfähig; bildet z. B. mit Quecksilber, Cadmium, Zink, Zinn und Blei Nitride, mit Äthylen und Acetylen Blausäure, mit Pentan Ammoniak und Amylen und vor allem, was später noch von Bedeutung werden wird, mit dem in derselben Weise aktivierten Sauerstoff Stickoxyd.

Nach E. Tiede, sowie nach A. Koenig wirkt eine kleine Menge Sauerstoff im Stickstoff förderlich auf die Ausbildung und Erhaltung der aktiven Form, weil durch den Sauerstoff die von den Elektroden ausgehenden Metaldämpfe oxydiert werden, die sonst den aktiven Stickstoff unter Nitridbildung verbrauchen.

Auch reiner Sauerstoff zeigt ein allerdings nur sehr kurzwährendes, blaugrünes Nachleuchten.

Der gasförmige Stickstoff ist, wie schon aus seiner Darstellung als Rückstand der Luft bei den Prozessen der Verbrennung und der Atmung folgt, eine chemisch sehr träge Substanz, die wir im Laboratorium bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Aufbietung von elektrischer Energie mit keinem Elemente verbinden können. Wohl aber können niedere Organismen, die sich in den Wurzelknöllchen von Leguminosen, wie *Lathyrus tuberosus* und insbesondere *Lupinus luteus*, der gelben Wolfbohne, befinden, nach den grundlegenden Arbeiten von Hellriegel den Stickstoff der Luft assimilieren, d. h. sie vermögen ihn in organische Stickstoffverbindungen überzuführen. Deshalb pflanzt man auf Sandböden, die keine Stickstoffverbindungen enthalten, zunächst Lupinen und verwendet sie nach beendetem Wachstum durch Unterpflügen als stickstoffhaltigen Dünger für spätere Anpflanzungen von Nutzpflanzen (Gründüngung).

Die Trägheit des gasförmigen Stickstoffs beruht darauf, daß, wie sich später zeigen wird, die Gasmoleküle dieses Elementes aus 2 Atomen ( $N_2$ ) bestehen, die zähe aneinander gebunden sind. Mit anderen Worten: Die Moleküle des Stickstoffs  $N_2$  sind die beständigste und festeste Ver-



bindung, die der Stickstoff überhaupt bildet. Um sie zu sprengen, bedarf es des Aufgebots großer Energiemengen, die entweder der Verbindungsenergie anderer Elemente entnommen oder von außen her als Energie der Wärme oder der Elektrizität zugeführt werden müssen. Ist die Trennung des Stickstoffmoleküls erreicht und sind die Stickstoffatome an andere Elemente gebunden, dann zeigt sich zumeist eine außerordentliche Reaktionsfähigkeit, die die mannigfaltigsten Umsetzungen des Stickstoffs ermöglicht.

Am schnellsten und vollständigsten bringt man den gasförmigen Stickstoff bei höherer Temperatur durch die Metalle Lithium, Calcium und Magnesium in Verbindung.

Leitet man nämlich trockenen Stickstoff durch eine teilweise mit Magnesiumpulver gefüllte Glasröhre und erhitzt diese auf beginnende Glut, so geht das Pulver unter starker Wärmeentwicklung in das grünlichgelbe Magnesiumnitrid,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ , über:  $3\text{Mg} + \text{N}_2 = \text{Mg}_3\text{N}_2$ .

Die gleichzeitige Bindung von Sauerstoff und Stickstoff aus der Luft findet statt, wenn man einen kleinen hohen Porzellantiegel mit Magnesiumpulver füllt, mit einem durchlochtem Deckel bedeckt und so lange erhitzt, bis das Magnesium zu glühen beginnt. Dann stellt man die Flamme kleiner und läßt, nachdem die Glut verschwunden ist, völlig erkalten. Der Inhalt des Tiegels besteht dann oben überwiegend aus Magnesiumoxyd, während unten ziemlich reines Magnesiumnitrid sich findet.

Die Bindung von Stickstoff durch Calcium erfolgt in ganz ähnlicher Weise nach der Gleichung  $3\text{Ca} + \text{N}_2 = \text{Ca}_3\text{N}_2$ .

Auch das Calciumcarbid nimmt bei hoher Temperatur, allerdings viel langsamer, den Stickstoff auf unter Bildung einer komplizierteren Verbindung, Calciumcyanamid genannt, die später näher besprochen werden soll. Bor, Silicium sowie besonders das Titanium bilden bei hoher Temperatur mit dem Stickstoff Nitride.

Aus diesen Nitriden kann man durch Umsetzung mit Wasser das Ammoniak erhalten, am einfachsten aus Calcium- oder Magnesiumnitrid, die beim Auftropfen von Wasser unter starker Erwärmung Ammoniak entwickeln, z. B.  $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_3 + 3\text{MgO}$ .

### Ammoniak, $\text{NH}_3$ ,

Siedepunkt  $-33,5^\circ$  bei 760 mm, Schmelzpunkt  $-75$  bis  $-77^\circ$ , kritische Temperatur  $+130^\circ$ , kritischer Druck 115 Atmosphären. Spezifisches Gewicht des flüssigen Ammoniaks  $= 0,6364$  bei  $0^\circ$ . 1 Liter Ammoniakgas wiegt bei  $0^\circ$  und 760 mm Druck 0,771 g.

Der Name Ammoniak stammt von dem schon längst bekannten Salmiak ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), den man Sal armeniacum nannte, weil er angeblich aus Armenien stammte. Aus diesem wurde schon im 17. Jahrhundert mittels gelöschtem Kalk das Gas frei gemacht.



**Vorkommen.** Bei der Verwitterung nitridhaltiger Gesteine, wie Granit und altvulkanischer Massen, wird wohl in derselben Weise, wie vorhin bei Calcium- und Magnesiumnitrid angegeben worden ist, etwas Ammoniak gebildet. Auch von Vulkanen wird in geringer Menge Ammoniak exhaliert und findet sich z. B. am Vesuv in Salmiakkristallen vor.

Wahrscheinlich bildet sich ferner salpetrigsaures Ammonium in höheren Schichten der Atmosphäre aus Stickstoff und Wasserdampf unter dem Einfluß elektrischer Entladungen, doch kommen diese natürlichen Bildungsweisen gegenwärtig für den Haushalt der Natur an gebundenem Stickstoff kaum in Betracht, vielleicht aber haben sie in der Vorzeit bei der Entwicklung des organischen Lebens eine entscheidende Rolle gespielt.

Gegenwärtig bilden sich erhebliche Mengen von kohlensaurem Ammonium bei der Verwesung von pflanzlichen und tierischen Stoffen, und bis in die Mitte des vergangenen Jahrhunderts gewann man dieses Salz durch trockenes Erhitzen tierischer Abfälle, wie der volkstümliche Name Hirschhornsalz deutlich erkennen läßt.

Der Salmiak stammte früher gleichfalls aus tierischem Abfall, nämlich aus dem Mist der Kamele und sonstigen Haustiere, der in den baumleeren Steppen Innerasiens als Feuerungsmaterial dient. Bei der unvollkommenen Verbrennung wird etwas Ammoniak entwickelt, das sich mit der aus dem Chlornatrium der salzreichen Nahrung stammenden Salzsäure zu Salmiak ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) verbindet und in den Rauchfängen ansetzt.

Auch faulender menschlicher und tierischer Harn diente im Mittelalter zur Ammoniakgewinnung, und neuerdings hat W. Hempel auf die ökonomische Bedeutung der ungeheuren Mengen Harnstoff,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , hingewiesen, die gegenwärtig größtenteils ungenützt mit den Abwässern der Städte in die Flußläufe gelangen. Auf den Rieselfeldern dient in dessen dieses Ammoniak als sehr wirksamer Dünger.

**Darstellung.** Die heutige Technik deckt ihren Bedarf an Ammoniak zum Teil aus dem Stickstoff der Steinkohlen.

Diese enthalten 0,5 bis 1,5 Proz. organisch gebundenen Stickstoff, der bei der trockenen Destillation zur Leuchtgasgewinnung oder bei der Verkokung zur Herstellung von Hüttenkoks zu etwa 25 Proz. als Ammoniak austritt, das als kohlensaures Ammonium in den vorgelegten Waschwässern sich auflöst. Ist bei der Zersetzung der Steinkohlen viel Wasserdampf zugegen, wie bei dem Mondgasprozeß, so steigt die Ausbeute an Ammoniak bedeutend, und man kann nach diesem Verfahren auch aus Torf Ammoniak gewinnen. Wegen der Flüchtigkeit des kohlensauren Ammoniums bringt man statt dessen das schwefelsaure Ammonium,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , in den Handel, sowohl als Düngemittel wie auch vielfach als Ausgangsmaterial für die chemische Ammoniakindustrie.



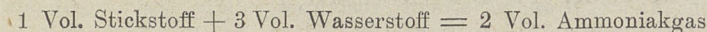
In den Kokereien gewinnt man aus 100 kg trockener Steinkohlen durchschnittlich 1,2 kg schwefelsaures Ammon. Die Weltproduktion an diesem Salz betrug 1912 1331 000 t (1 t = 1000 kg), wovon Deutschland 492 000 t erzeugte.

Der Aufbau des Ammoniaks aus Stickstoff und Wasserstoff, die Synthese des Ammoniaks, ließ sich früher nur unvollkommen mit Hilfe elektrischer Entladungen erreichen.

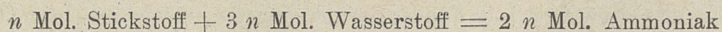
Bringt man in das bestehend abgebildete Eudiometer ein Gemisch von 1 Raumteil Stickstoff und 3 Raumteilen Wasserstoff über Wasser und läßt zwischen den oben eingeschmolzenen Drähten die Funken eines kleineren Induktors überspringen, so nimmt allmählich das Gasvolumen ab, und man findet in dem Sperrwasser deutlich nachweisbare Mengen Ammoniak. Durch die elektrischen Entladungen werden die Gasmoleküle des Stickstoffs und des Wasserstoffs gespalten und vereinigen sich dann zu Ammoniak.

Umgekehrt werden aber die Ammoniakmoleküle durch die elektrischen Entladungen wieder in Stickstoff und Wasserstoff gespalten, so daß die Ausbeuten nur unbefriedigend sein können. Doch läßt sich so feststellen, daß 1 Vol. Stickstoff sich mit 3 Vol. Wasserstoff zu Ammoniak vereinigt, das in Gasform, z. B. über Quecksilber erhalten, 2 Vol. einnimmt.

Aus dieser Volumengleichung:



können wir wie bei der Knallgasreaktion sowohl die Formel des Ammoniaks als auch die des Stickstoffmoleküls und, das Frühere bestätigend, auch die des Wasserstoffmoleküls ableiten. Denn nach der von Avogadro auf chemische Reaktionen angewandten Gastheorie sind bei gleichem Druck und gleicher Temperatur in gleichen Raumteilen aller Gase gleich viel Gasteilchen: Moleküle vorhanden. Setzen wir für die Zahl der Gasteilchen oder Gasmoleküle in 1 Vol. die Zahl  $n$ , so folgt unmittelbar:



oder nach Division mit  $n$ :

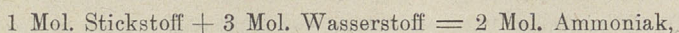
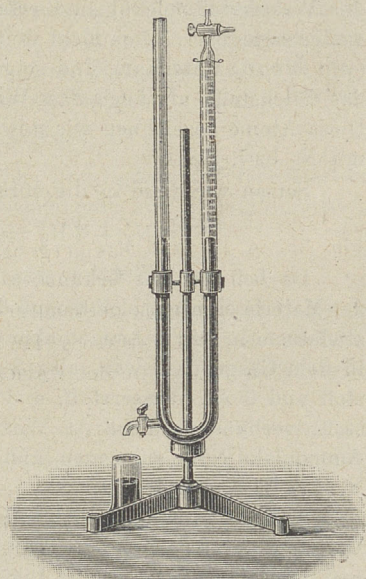


Fig. 36.



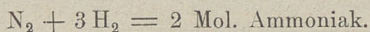
Vorlesungseudiometer.



d. h. bei der Bildung von 2 Mol. Ammoniak wird 1 Mol. Stickstoff in 2 Tle. gespalten; desgleichen werden 3 Mol. Wasserstoff in 2 Tle. zerlegt, oder weil 3 durch 2 nicht ungeboren teilbar ist, muß 1 Mol. Wasserstoff in 2 Tle. spaltbar sein.

Bei keiner uns bekannten sonstigen Reaktion des gasförmigen Stickstoffs oder Wasserstoffs findet nun eine weitergehende Aufteilung statt, so daß wir allgemeiner sagen dürfen, das Stickstoffmolekül und das Wasserstoffmolekül sind erfahrungsgemäß nur in 2 Tle. und nicht weiter zerlegbar. Diese nicht weiter zerlegbaren Teile nennen wir Atome (von *ἄτομος* unteilbar), und so gelangen wir zu dem Schluß, daß sowohl das Stickstoff- als auch das Wasserstoffmolekül in 2 At. teilbar ist. Diese Atome bezeichnen wir mit N bzw. H und demgemäß die Moleküle mit  $N_2$  bzw.  $H_2$ .

Setzen wir diese in die vorige Gleichung ein, so folgt



Da bei den uns bekannten chemischen Umsetzungen das Gewicht der Materie erhalten bleibt, muß die Zahl der Stickstoff- und der Wasserstoffatome in den 2 Ammoniakmolekülen ebenso groß sein, als sie vorher in dem Gasgemisch war, also 2 Mol. Ammoniak enthalten 2 At. Stickstoff und 6 At. Wasserstoff, und 1 Mol. Ammoniak enthält 1 At. Stickstoff, verbunden mit 3 At. Wasserstoff. Mithin ist die Formel des Ammoniaks  $NH_3$  zu setzen und die Gleichung für die Synthese wird  $N_2 + 3 H_2 = 2 NH_3$ .

Auf etwas umständlicherem Wege läßt sich ableiten, daß dieser Vorgang bei der äußeren Temperatur von  $0^\circ + 22 \text{ Cal.}$  entwickelt, und man sagt deshalb, die Bildungswärme von 1 Mol Ammoniak aus den gasförmigen Elementen beträgt 11,0 Cal.<sup>1)</sup>

Demnach drängt ein ziemlich beträchtliches Energiegefälle zur Bildung von Ammoniak, und es muß möglich sein, diesen Stoff auch ohne Zuhilfenahme elektrischer Energie aus gasförmigem Stickstoff und Wasserstoff darzustellen.

In der Tat ist es F. Haber gelungen, diese Synthese zu verwirklichen, und C. Bosch hat das Verfahren in die Technik eingeführt.

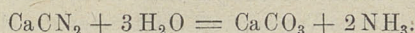
Um die Trägheit der Stickstoffmoleküle zu überwinden, leitet man das Gasgemisch über Kontaktmassen bei etwa  $400^\circ$ , z. B. über kohlenstoffhaltiges Uran (auch Eisenpulver, in bestimmter Weise vorbereitet, genügt hierfür) und kommt zudem noch dem Sinne der Reaktion, die von einer Abnahme des Volumens begleitet ist (denn 4 Vol. des Gemisches geben 2 Vol. Ammoniak), dadurch entgegen, daß man unter 200 Atm. Druck den Vorgang sich abspielen läßt. Das den Kontakt verlassende Gas enthält gegen 8 Proz. Ammoniak, das man durch äußere Kühlung mit flüssiger Luft kondensiert, wogegen man den unverbrauchten Stickstoff und Wasserstoff neuerdings über den Kontakt führt.

1) Bei  $503^\circ$  aber 12,7 Cal. und bei  $660^\circ$  13,15 Cal.

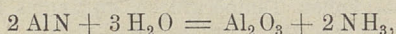


Die Badische Anilin- und Sodafabrik hat bereits im Jahre 1913 in Oppau bei Ludwigshafen eine große synthetische Ammoniakfabrik in Betrieb genommen. Die Resultate dieser für eine Jahresleistung von etwa 35 000 t Ammonsulfat eingerichteten Anlage waren so günstig, daß eine Erweiterung vorgenommen wurde, die jährlich gegen 300 000 t Ammonsulfat liefern kann.

Außerdem werden sehr große Mengen Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft dargestellt, indem man diesen an Calciumcarbid bindet nach der Gleichung  $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{CaCN}_2 + \text{C}$ , wodurch Calciumcyanamid,  $\text{CaCN}_2$ , entsteht, das weiterhin durch Wasser bei hoher Temperatur in kohlensauren Kalk und Ammoniak übergeht:



Nach dem von der Badischen Anilin- und Sodafabrik verbesserten Serpekschen Verfahren gewinnt man Ammoniak aus Aluminiumnitrid,  $\text{AlN}$ , durch Zersetzen mit Wasserdampf:



wobei dieses Nitrid durch Einwirkung von Stickstoff auf ein Gemisch von Tonerde und Kohle in Gegenwart von gewissen Oxyden entweder in einem drehbaren elektrischen Widerstandsofen oder in einfacheren Feuerungsöfen erzeugt wird.

Um das Ammoniak in trockener Form aufbewahren und versenden zu können, wird es meist an Schwefelsäure zu schwefelsaurem Ammonium,  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ , oder an Salzsäure zu Salmiak,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , gebunden.

Will man hieraus das Ammoniak wieder frei machen, so bindet man die Säure an Kalk. Man benetzt hierzu den gelöschten Kalk mit etwas Wasser, gibt den gepulverten Salmiak (auf 15 Tle. gelöschten Kalk 5 Tle. Salmiak) hinzu, schüttelt den Inhalt des Kolbens zu Klumpen und erwärmt dann auf 60 bis 80°. Das entweichende Gas wird weiterhin mit gebranntem Kalk getrocknet (siehe unten).

### Eigenschaften des Ammoniaks und Atomgewicht des Stickstoffs.

Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von dem allbekannten starken Geruch und von geringem spezifischen Gewicht, indem 1 Liter bei 0° und 760 mm Druck nur 0,771 g wiegt. Da 1 Liter Wasserstoff unter denselben Bedingungen 0,0899 g wiegt, ist das Ammoniakgas 8,57 mal so schwer wie Wasserstoff. Bei etwas höherer Temperatur, wie z. B. 20°, ist diese Zahl zu 8,45 gefunden worden.

Nun sind, wie schon öfters dargelegt wurde, im gleichen Volumen aller Gase unter demselben Druck und bei derselben Temperatur gleich viel Gasmoleküle vorhanden. Wenn demnach 1 Liter Ammoniakgas bei 20° 8,45 mal so viel wiegt wie 1 Liter Wasserstoff, so folgt, daß diese Verschiedenheit im Gewicht nicht auf einer verschiedenen Zahl von Gasteilchen (Gasmolekülen), sondern auf dem verschiedenen Gewicht dieser Gasmoleküle beruht, daß also das Gasmolekül vom Ammoniak 8,45 mal so schwer ist wie das Gasmolekül vom Wasserstoff. Dieses



enthält, wie wir vorhin und auch schon früher ableiteten, 2 At. und hat, wenn wir das Gewicht von einem Wasserstoffatom als Einheit setzen, das Molekulargewicht 2.

Daraus folgt das Molekulargewicht von Ammoniak  $= 2 \times 8,45 = 16,90$ .

Nun sind, wie die Gewichtsanalyse<sup>1)</sup> ergibt, im Ammoniak auf 1 Gew.-Tl. Wasserstoff gebunden 4,633 Gew.-Tle. Stickstoff, was in Summe 5,633 ergibt, und auf das Molekulargewicht Ammoniak sind gebunden  $16,90 : 5,633 = 3$  mal so viel Wasserstoff bzw. Stickstoff, also  $3 \times 4,633 = 13,899$  Gew.-Tle. Stickstoff und 3 Gew.-Tle. Wasserstoff.

3 Gew.-Tle. Wasserstoff entsprechen 3 At. Wasserstoff, weil wir das Gewicht eines Atoms Wasserstoff als 1 setzten. Mithin enthält das Ammoniak 3 At. Wasserstoff auf 13,9 Gew.-Tle. Stickstoff gebunden. Diese Menge ist die kleinste, die wir im Ammoniak annehmen dürfen, und sie ist auch nicht teilbar, weil man keine kleineren Ammoniakmoleküle selbst bei hohen Temperaturen auffinden kann. Zudem ist in allen bis jetzt untersuchten Stickstoffverbindungen dieselbe Menge Stickstoff die kleinste, die wir in den betreffenden Gasmolekülen annehmen können, und deshalb dürfen wir sagen, daß sie unteilbar ist, mithin das Gewicht der unteilbaren kleinsten Stickstoffmenge, nämlich das Atomgewicht bedeutet.

Setzt man das Gewicht von einem Atom Wasserstoff nicht  $= 1$ , sondern, um für Sauerstoff auf das runde Atomgewicht von 16,0 zu kommen,  $= 1,008$ , so folgt für das Atomgewicht des Stickstoffs nicht 13,9, sondern die Zahl 14,01.

Das Ammoniakgas läßt sich, wie sein Siedepunkt  $-33,5^{\circ}$  zeigt, verhältnismäßig leicht verflüssigen, bei  $+10^{\circ}$  z. B. durch einen Druck von 6,3 Atm., bei  $+20^{\circ}$  von 8,8 Atm. Man bringt deshalb das Ammoniak vielfach in eisernen Zylindern komprimiert in den Handel. Da bei der Verdampfung von 1 kg flüssigem Ammoniak bei  $+10^{\circ}$  308,6 Cal. gebunden werden, kann man mit Hilfe von verdampfendem Ammoniak tiefe Temperaturen, bis zu  $-40^{\circ}$ , leicht erreichen und den umgebenden Stoffen große Wärmemengen entziehen. Man hat hiervon in den Kältemaschinen vielfach Gebrauch gemacht, zieht aber neuerdings die flüssige Luft vor, weil sie infolge ihres viel tieferen Siedepunktes von ungefähr  $-187^{\circ}$  weit tiefere Temperaturen erreichen läßt und ihre Handhabung viel einfacher ist.

Reines flüssiges Ammoniak leitet den elektrischen Strom nicht, vermag aber zahlreiche Elektrolyte zu lösen und ihnen ein beträchtliches Leitvermögen zu erteilen, wohl infolge seiner ziemlich hohen Dielektrizitätskonstanten  $= 23$  (Näheres hierüber siehe bei Wasser). Die Alkalimetalle sowie die Metalle der Erdalkalien werden vom flüssigen

<sup>1)</sup> Um die größtmögliche Genauigkeit zu erreichen, wurde die an 1 Gew.-Tl. Wasserstoff gebundene Stickstoffmenge nicht direkt aus der Analyse des Ammoniaks, sondern auf einem indirekten Wege bestimmt.



Ammoniak mit intensiven Färbungen gelöst, und es sind neuerdings viele interessante Umsetzungen in diesem Lösungsmittel aufgefunden worden.

Zu den allermeisten chemischen Reaktionen bedient man sich aber nicht des freien trockenen Ammoniaks, sondern seiner wässrigen Lösung.

Das gasförmige Ammoniak wird vom Wasser außerordentlich leicht gelöst. Bei  $0^{\circ}$  nimmt 1 Vol. Wasser sein 1000faches Volumen Ammoniakgas auf, und Eis zerschmilzt unter dem Gas sofort. Um dies zu zeigen, füllt man einen unten durch Quecksilber abgeschlossenen Glaszylinder mit Ammoniakgas und bringt dann von unten ein Stückchen Eis hinein, worauf das Quecksilber sofort emporsteigt, weil infolge der Absorption des Gases der Druck innen sinkt (Fig. 37).

Fig. 37.

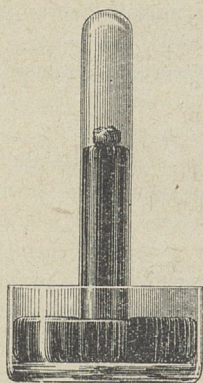


Fig. 38.

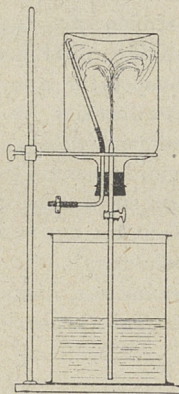
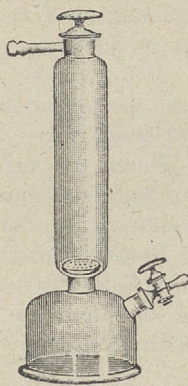


Fig. 39.



Absorption von Ammoniakgas  
durch Wasser.

Um die Geschwindigkeit zu zeigen, mit der das Ammoniakgas vom flüssigen Wasser aufgenommen wird, bedient man sich am besten der vorstehenden Versuchsanordnung (Fig. 38).

Man füllt zunächst die obere völlig trockene Flasche mit Ammoniakgas, während das untere Gefäß noch leer ist, indem man das Ammoniak durch das seitliche Rohr einströmen und durch das mittlere Glasrohr nach unten die Luft entweichen läßt. Weil das Ammoniak im Verhältnis 8,5 : 14,5 leichter ist als die Luft, wird diese in dem Maße unten austreten müssen, als oben sich das Ammoniak ansammelt. Wenn die Luft verdrängt ist, schließt man sowohl den Glashahn als auch die seitliche Klemmschraube und gießt in das untere Gefäß reichlich Wasser, das mit etwas Lackmus rot gefärbt ist. Öffnet man hierauf den Glashahn, so löst sich Ammoniak im Wasser, der innere Druck sinkt, und das Wasser steigt aus der oberen Öffnung des Glasrohres heraus. Dadurch wird die absorbierende Oberfläche des Wassers vergrößert und damit die Geschwindigkeit der Absorption gesteigert, so daß das Wasser wie ein Springbrunnen in das obere Gefäß hineinspritzt. War das obere



Gefäß luftfrei, so füllt es sich schließlich vollkommen mit der verdünnten Ammoniak-Wasserlösung. Diese Lösung erscheint dann blau, weil das Ammoniak den roten Lackmusfarbstoff bläut (siehe weiter unten).

Dem Gewichte nach enthält eine mit Ammoniakgas von 1 Atm. Druck gesättigte wässerige Lösung auf 1 kg Wasser bei 0° 900 g Ammoniak, bei 20° 520 g Ammoniak, bei 40° 340 g Ammoniak, bei 100° 75 g Ammoniak. Mit steigender Temperatur nimmt demnach die Löslichkeit sehr stark ab, und wenn man die Lösung nicht unter Druck hält, sondern im offenen Gefäß auf 100° erhitzt, so ist alsbald alles Ammoniak als Gas entwichen.

Hiervon macht man Gebrauch, um im Laboratorium aus der käuflichen konzentrierten wässerigen Ammoniaklösung von ungefähr 25 Proz. Ammoniakgehalt sich das Gas darzustellen. Um dieses von dem mitverflüchtigten Wasser zu befreien, trocknet man mittels gebranntem Kalk in einem sogenannten Kalkturm (Fig. 39).

Daß auch bei Zimmertemperatur aus der wässerigen Ammoniaklösung das Ammoniak sich verflüchtigt, zeigt ohne weiteres der intensive Geruch dieser als Salmiakgeist allbekannten Lösung.

Durch die Aufnahme von Ammoniakgas dehnt sich das Volumen der wässerigen Flüssigkeit so stark aus, daß das spezifische Gewicht der Lösung stets kleiner ist als das des reinen Wassers.

Bestimmt man nun nach den in der Physik gebräuchlichen Methoden, z. B. mittels eines Aräometers, das spezifische Gewicht, so kann man an Hand der folgenden Tabelle den Gehalt der Lösung an Ammoniak erfahren.

*Tabelle zur Ermittlung des prozentischen Ammoniakgehaltes wässeriger Lösungen aus dem spezifischen Gewicht bei 15°, bezogen auf Wasser von 4°. Nach Lunge und Wiernik.*

$d_4^{15}$	Proz. $\text{NH}_3$	$d_4^{15}$	Proz. $\text{NH}_3$	$d_4^{15}$	Proz. $\text{NH}_3$	$d_4^{15}$	Proz. $\text{NH}_3$
1,000	0,00	0,965	8,59	0,930	18,64	0,895	30,03
0,995	1,14	0,960	9,91	0,925	20,18	0,890	31,73
0,990	2,31	0,955	11,32	0,920	21,75	0,885	33,67
0,985	3,55	0,950	12,74	0,915	23,35	0,880	35,60
0,980	4,80	0,945	14,17	0,910	24,99		
0,975	6,05	0,940	15,63	0,905	26,64		
0,970	7,31	0,935	17,12	0,900	28,33		

Die wässerige Lösung von Ammoniak reagiert alkalisch, d. h. sie färbt roten Lackmus blau, gelbes Curcumpapier braun, Cochenilletinktur rotviolett und schmeckt laugenhaft. Die Bezeichnung „alkalisch“ rührt her von dem arabischen Wort al Kaljiun, worunter man die aus pflanzlichen Aschen ausgelaugten Salze verstand, die aus kohlensauren Alkalien (Pottasche bzw. Soda) bestehen, deren laugenhafter Geschmack seit langer Zeit bekannt ist. Auch wußte man schon vor



mehr als 2000 Jahren, daß diese milden Laugen durch gebrannten und dann gelöschten Kalk ätzend gemacht werden, und unterschied demgemäß später milde Alkalien (z. B. Soda oder Pottasche) von ätzenden oder kaustischen Alkalien (z. B. Ätzkali, Ätznatron). Das Ammoniak nannte man wegen seiner Flüchtigkeit flüchtiges Alkali oder Alkali volatile im Gegensatz zu den vorausgehenden nicht flüchtigen oder fixen Alkalien. Dieser auf der Flüchtigkeit des Ammoniaks beruhende Unterschied läßt sich am einfachsten in der Weise zeigen, daß man einen Streifen gelbes Curcumapapier mit Ammoniak, einen anderen mit Kalilauge bräunt und dann beide trocknen läßt. Hierbei wird das durch Ammoniak gebräunte Stück wieder gelb, nicht aber das mit Kalilauge gebräunte.

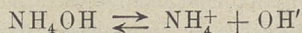
Es wird später bei den Alkalimetallen erörtert werden, daß man als Träger der alkalischen Reaktion die elektrisch negativ geladene Hydroxylgruppe, das Hydroxylum,  $\text{OH}'$ , annimmt, welches in der Lösung von Ätzkali oder Ätznatron in Wasser durch elektrolytische Dissoziation entsteht nach dem sowohl im einen wie im anderen Sinne verlaufenden Vorgang:  $\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{OH}'$ , siehe unter Wasser, Dielektrizitätskonstante und Ionenlehre.

Da nun Ammoniak in wässriger Lösung zwar schwächer, aber doch qualitativ in demselben Sinne alkalisch reagiert wie Ätzkali oder Ätznatron, müssen in dieser Lösung gleichfalls Hydroxylumen vorhanden sein, was nur möglich ist, wenn sich das Ammoniak,  $\text{NH}_3$ , wenigstens teilweise mit dem Wasser zu  $\text{NH}_4\text{OH}$ , Ammoniumhydroxyd, verbindet, das dann in ähnlicher Weise wie Ätzkali in Ionen dissoziiert:  $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}'$ .

Die Bezeichnung Ionen = Wanderer rührt davon her, daß diese elektrisch geladenen Teile im elektrischen Felde, also bei der Elektrolyse, wandern, und zwar die negativen Hydroxylumen an die Anode, die positiven Ionen an die Kathode, so daß der galvanische Strom durch diese Ionen von einem Pol zum anderen geführt wird.

Aus dem Betrag der elektrischen Leitfähigkeit kann man sowohl auf die Anzahl der die Leitfähigkeit bewirkenden Ionen als auch auf ihre Beweglichkeit schließen.

Danach sind in einer wässrigen Ammoniaklösung, die 17 g  $\text{NH}_3$  auf 100 Liter Wasser enthält, ungefähr 4 Proz., in einer solchen mit 17 g  $\text{NH}_3$  auf 10 Liter Wasser etwas über 1 Proz. und in einer Lösung mit 17 g  $\text{NH}_3$  auf 1 Liter Wasser 0,3 bis 0,4 Proz. in ionisierter Form enthalten. Mit zunehmender Konzentration verschiebt sich also der Vorgang



mehr nach der Seite des nicht dissoziierten Ammoniumhydroxyds, mit abnehmender Konzentration nach der Seite der Ionenspaltung.

Dagegen sind die fixen Alkalien, wie Ätzkali,  $\text{KOH}$ , und Ätznatron,  $\text{NaOH}$ , bei den angegebenen Konzentrationen nahezu vollständig in die Ionen  $\text{K}^+ + \text{OH}'$  bzw.  $\text{Na}^+ + \text{OH}'$  gespalten.

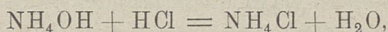


Da nun die Hydroxylionen als die Träger der alkalischen Reaktion gelten müssen, ist ein Alkali um so stärker, je vollständiger es in Metall- und Hydroxylionen dissoziiieren kann.

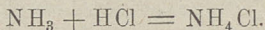
Nach dem Vorausgehenden ist also das Ammoniumhydroxyd im Vergleich zu Ätznatron oder Ätzkali ein viel schwächeres Alkali, was man auch daraus entnehmen kann, daß Phenolphthalein durch äußerst verdünnte Ätzkali- oder -natronlösung, mit z. B. 56 g Ätzkali bzw. 40 g Ätznatron auf nahezu 1 Million Liter Wasser, noch gerötet wird, während die dreifache Konzentration Ammoniak hierfür noch nicht ausreicht.

In konzentrierteren Ammoniak-Wasserlösungen sind außer Ammoniumhydroxyd und seinen Ionen auch noch ungebundene  $\text{NH}_3$ -Moleküle in großer Anzahl vorhanden, wie dies ja die durch den Geruch leicht nachweisbare Flüchtigkeit erkennen läßt.

Mit Säuren, wie etwa mit Salzsäure, gibt das Ammoniak ein Salz, z. B. den Salmiak,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , und zwar sowohl in wässriger Lösung als Ammoniumhydroxyd nach der Gleichung:



als auch im freien Zustande durch direkte Anlagerung:



Bläst man z. B. das aus einer Flasche mit konzentrierter Ammoniaklösung aufsteigende Gas gegen die Mündung eines mit rauchender Salzsäure gefüllten Gefäßes, so bilden sich dicke weiße Nebel von Salmiakkriställchen.

Mit Schwefelsäure bildet das Ammoniak das Ammoniumsulfat,  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ , mit Salpetersäure das Ammoniumnitrat,  $\text{NO}_3\text{NH}_4$ .

Diese Ammoniumsalze zeigen mehrfache Ähnlichkeit mit den entsprechenden Salzen der Alkalien, z. B. mit Kaliumchlorid,  $\text{KCl}$ , Kaliumsulfat,  $\text{SO}_4\text{K}_2$ , Kaliumnitrat,  $\text{NO}_3\text{K}$ , und werden im Zusammenhange mit diesen später noch besprochen werden.

**Basen.** Nach der von Berzelius aufgestellten dualistischen Theorie entstehen Verbindungen, wie vor allem die Salze, durch Vereinigung eines elektrisch positiven mit einem elektrisch negativen Bestandteil. Der negative Bestandteil eines Salzes ist die Säure, der positive in den vorausgehenden Beispielen das Alkali. Weil nun in weitaus den meisten Fällen die Säuren, wenigstens bei erhöhter Temperatur, sich verflüchtigen, während der positive Bestandteil abgesehen von Ammoniak in der Regel hitzebeständig ist, hat man diesen auch als die Grundlage des Salzes, als dessen Basis oder Base bezeichnet.

Weiterhin versteht man unter Basen alle die Stoffe, welche als elektropositive Teile eines Salzes auftreten können.

Dieser Begriff reicht weiter als der eines Alkalis, weil außer den Alkalien noch sehr viele andere Stoffe, zumeist allerdings auch Hydroxyde oder Oxyde von Metallen, elektropositive Teile von Salzen bilden



können. Z. B. ist auch das Bleioxyd,  $\text{PbO}$ , das Zinkoxyd,  $\text{ZnO}$ , oder das Eisenoxyd,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , eine Base, weil sie mit sehr vielen Säuren Salze bilden können.

Zwar zeigen diese und viele andere Basen keine alkalischen Reaktionen, können z. B. rotes Lackmuspapier nicht bläuen und gelbes Curcumapapier nicht bräunen, andere dagegen, wie Ätznatron, Ätzkali, Ätzkalk  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ , wirken alkalisch; dennoch hat man für alkalische Reaktion vielfach die Bezeichnung basische Reaktion eingeführt. Man nennt z. B. auch das Ammoniak- bzw. das Ammoniumhydroxyd eine Base, obwohl es weit flüchtiger ist als die Mehrzahl der daran gebundenen Säuren.

Wenn fortan von basischen Eigenschaften einer Substanz die Rede sein wird, so soll damit die Fähigkeit bezeichnet werden, mit Säuren Salze zu bilden, und unter stark basischer Reaktion bzw. schwach basischer Reaktion wird die verschieden starke Alkalität zu verstehen sein.

**Nachweis von Ammoniak.** Außer mit Säuren verbindet sich das Ammoniak mit einer großen Zahl von Salzen, wie bei den Verbindungen mit Kobalt und Nickel noch ausführlich besprochen werden soll. Besonders auffallend ist die blaue Färbung, die eintritt, wenn man zu einer wässrigen Ammoniaklösung etwas Kupfervitriol gibt. Es bildet sich dann eine auch im kristallisierten Zustande bekannte intensiv blaue Verbindung:  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ .

Quecksilberchloridlösung liefert mit Ammoniak eine charakteristische weiße Fällung, den weißen Präzipitat,  $\text{NH}_2\text{HgCl}$ .

Am schärfsten gelingt der Nachweis von Ammoniak mit dem Neßlerschen Reagens. Um dieses herzustellen, gibt man zu einer Quecksilberchloridlösung so lange 5proz. Jodkaliumlösung, bis der anfangs ausfallende Niederschlag von Quecksilberjodid,  $\text{HgJ}_2$ , sich größtenteils wieder gelöst hat. Es entsteht dabei ein Doppelsalz,  $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$ , das nach Zusatz von Kalilauge das fertige Reagens bildet.

Gibt man nun in einem großen Becherglas zu 1 Liter Wasser einen Tropfen verdünnter Ammoniaklösung und dann 5 ccm Neßlersches Reagens, so tritt eine starke orange- bis rötlichbraune Trübung auf, die von einem Oxyquecksilberammoniumjodid,  $\text{Hg}_2\text{ONH}_2\text{J}$ , herrührt.

So weist man noch Spuren von Ammoniak im Trinkwasser nach, was deshalb von Wichtigkeit ist, weil man daraus schließen kann, daß solches Wasser durch Bodenschichten gedrungen ist, die zerfallende organische Stoffe enthalten, was immerhin die Vermutung rechtfertigt, daß fäulniserregende Bakterien, unter Umständen solche von pathogener Natur, zugegen sind. In solchen Fällen ist dann die besondere bakteriologische Untersuchung des Trinkwassers angezeigt.

Nach diesen Reaktionen erweist sich der Wasserstoff des Ammoniaks als ersetzbar durch Quecksilber, und wir werden noch viele ähnliche Fälle kennen lernen.

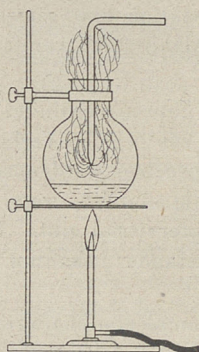


Zum Verständniß der fortan öfters gebrauchten Bezeichnungen sei hier betont, daß man die nach dem Ersatz von einem Atom Wasserstoff verbleibende Gruppe  $\text{—NH}_2$  die Amidogruppe nennt. Ist auch das zweite Wasserstoffatom ersetzt, so spricht man von einer Imidogruppe  $\text{=NH}$ , und sind schließlich alle drei Wasserstoffatome durch andere Atome oder Reste ersetzt, so haben wir ein Nitril  $\text{≡N}$  vor uns.

Weil das Ammoniak Wasserstoff enthält, ist es brennbar, wenn auch nicht in der Weise, daß eine Ammoniakluftflamme unter allen Umständen weiterbrennt.

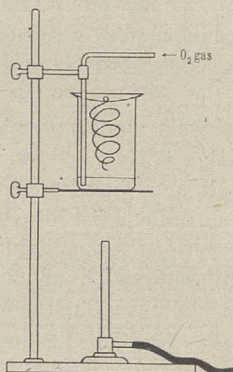
Leitet man z. B. in die Leuchtgasflamme eines Bunsenbrenners, am besten durch die untere, sonst der Regulierung des Luftzutritts dienende

Fig. 40.



Verbrennung von Ammoniakgas durch Sauerstoff.

Fig. 41.



Verbrennung von Ammoniak durch Sauerstoffgas am Platindrahtkontakt.

Öffnung Ammoniakgas, so dehnt sich die Flamme bedeutend aus und nimmt eine für das verbrennende Ammoniak charakteristische gelbe Farbe an. Sperrt man die Leuchtgaszufuhr ab, so brennt das Ammoniak nicht weiter. Wenn man aber Luft mit 16 bis 25 Vol.-Proz. Ammoniak mischt, so erfolgt in geräumigen Gefäßen nach Zündung mit einer Flamme starke Verpuffung. In engeren Röhren, wie z. B. in der Bunteburette, kommt keine Verpuffung, wohl aber eine fortschreitende Verbrennung zustande, und zwar innerhalb der Grenzen von 19 bis 25 Proz. Ammoniak.

Ersetzt man die Luft durch reinen Sauerstoff, so tritt natürlich die Verbrennung des Ammoniaks viel leichter und viel heftiger auf.

Man zeigt dies am besten in der Weise (Fig. 40), daß man in einem Rundkolben von 2 Liter Inhalt mit kurzem Rohr und weiter Öffnung 200 ccm konzentriertes Ammoniakwasser erhitzt. Dann führt man durch ein Metallrohr (am besten ein solches mit platinierter Spitze) Sauerstoffgas an die obere Öffnung, entzündet mit einem Bunsenbrenner und führt danach das Rohr in das Innere des Kolbens. Alsdann brennt mit fauchendem Geräusch eine gelbe Stichflamme: der Sauerstoff brennt



im Ammoniakgas. Erhöht man die Sauerstoffzufuhr oder zündet man erst an, nachdem der Sauerstoff sich schon mit dem Ammoniakgas gemischt hat, so treten Verpuffungen ein. Vermindert man den Sauerstoffstrom, so brennt die gelbe Flamme teilweise aus der Öffnung heraus.

Wie wir beim Wasserstoff gesehen haben, läßt sich dieser an der Luft entzünden durch den Kontakt mit Platinschwamm. In ähnlicher Weise erleichtert das Platin auch die Verbrennung von Ammoniak durch Luft oder durch reinen Sauerstoff.

Man leitet hierzu einen Luftstrom durch eine Flasche mit konzentriertem Ammoniakwasser von gewöhnlicher Temperatur und weiterhin durch ein 1,5 bis 2 cm weites Glasrohr, in dessen Mitte sich ein lockerer Pfropfen von platinierter Asbest befindet, und erhitzt diesen von außen mit einem Bunsenbrenner; der Asbest glüht bald auf, und es tritt in der Regel eine gelbe Flamme aus dem Asbest heraus. Erwärmt man aber schwächer, so unterbleibt diese Feuererscheinung, und es entweichen weiße Nebel von salpetrigsaurem Ammoniak,  $\text{NO}_2\text{NH}_4$ , und salpetersaurem Ammoniak,  $\text{NO}_3\text{NH}_4$ , aus dem offenen Rohrende.

Bringt man in ein kleineres Becherglas (Fig. 41) von etwa 200 ccm Inhalt 30 ccm konzentriertes Ammoniakwasser, erwärmt dieses gelinde, läßt durch das Glasrohr einen mäßig raschen Sauerstoffstrom Zutreten und hängt dann in das Glas eine Spirale aus dünnstem Platindraht, die man direkt zuvor in einer Flamme erhitzt hat, so glüht die Spirale lange Zeit weiter, und es treten gleichfalls deutliche Nebel von salpetrigsaurem Ammoniak auf. Steigert man sowohl die Ammoniakentwicklung als auch den Sauerstoffstrom, so geht diese langsame Verbrennung meist unter lebhafter Verpuffung in die gelbe Flamme über, die wir vorhin im Kolben beobachteten.

Je nach der Temperatur entstehen aus Ammoniak und Sauerstoff verschiedene Oxydationsprodukte, nämlich bei 300 bis 500° überwiegend Stickoxyd, salpetrige Säure und Salpetersäure, die sich dann beim Abkühlen mit dem überschüssigen Ammoniak zu den vorerwähnten Salzen verbinden. Dabei gelten die Gleichungen:

1.  $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ ;
2.  $2\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{NO}_2\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$ ;
3.  $\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 = \text{NO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ .

Oberhalb 700° überwiegt, mit der Temperatur zunehmend, die Reaktion:

4.  $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

Die Bildung von Stickoxyden, insbesondere von NO nach 1., hat außerordentlich hohe technische Bedeutung erlangt, weil man aus dem Stickoxyd NO mittels Luft und Wasser die Salpetersäure in glatter Reaktion darstellen kann, wie sich später zeigen wird.

Die Höchster Farbenfabriken, die Badische Anilin- und Sodafabrik, der österreichische Verein für chemische Industrie in Aussig und viele andere technische Unternehmungen stellten im Jahre 1916 auf diesem Wege monatlich über 30 000 t Salpetersäure dar. Um die für die Salpetersäuregewinnung vorteilhaften Reaktionen 1 mit 3 gegenüber der schädlichen 4 zu fördern, ist ein Überschuß an Sauerstoff günstig, aber die



Verwendung von reinem Sauerstoff ist nicht zulässig, weil dann die Temperatur so hoch steigt, daß die offene Verbrennung nach 4" erfolgt. Deshalb wird Luft verwendet, die aber, um den nach 1 mit 3 erforderlichen Sauerstoffüberschuß bieten zu können, höchstens  $\frac{1}{6}$  ihres Volumens Ammoniak enthalten darf. Die praktisch wichtigste Reaktion 1 beginnt bei 300° und verläuft am besten bei 550 bis 600°. Als Katalysatoren eignen sich außer Platindrahtnetzen noch Pyritabbrand (im wesentlichen Eisenoxyd) mit 0,5 Proz. Kupfer, ferner Chromoxyd und die Oxyde der seltenen Erden.

Günstigstenfalls könnte man aus 1 Mol  $\text{NH}_3 = 17 \text{ g}$  erwarten 1 Mol  $\text{NO} = 30 \text{ g}$  und aus diesem schließlich 1 Mol  $\text{NO}_3\text{H} = 63 \text{ g}$ . In der Praxis erhält man hiervon 80 Proz. der theoretischen Menge, also rund 50 g reine Salpetersäure.

Die Überführung von Stickoxyd  $\text{NO}$  in Salpetersäure wird später besprochen werden, da sie die Kenntnis der einzelnen Stickoxyde voraussetzt.

Auch durch den bei der Elektrolyse alkalischer Lösungen an der Anode auftretenden Sauerstoff kann man, besonders in Gegenwart von Silberoxyd, wässriges Ammoniak weitgehend zu salpetrigsaurem und salpetersaurem Salz oxydieren; desgleichen führt die anodische Oxydation ammoniakalischer Lösungen von kohlensaurem Ammonium über verschiedene Zwischenprodukte (Hydroxylamin, Ammonnitrit) hinweg schließlich zu salpetersaurem Ammonium (G. Oesterheld).

Wasserstoffperoxyd wirkt auf Ammoniak in ähnlichem Sinne oxydierend. Bei Wasserausschluß erhält man zunächst ein sehr zersetzliches, in regulären Würfeln kristallisierbares Salz von der Formel  $\text{HO}_2\text{NH}_4$ .

### Salpetersäure, $\text{NO}_3\text{H}$ ,

vom Siedepunkt 86° unter 760 mm Druck, Schmelzpunkt  $-41,3^\circ$  und dem spezifischen Gewicht 1,56 bei 0°.

Obwohl der Stickstoff mit dem Sauerstoff auch niedrigere Oxyde, wie Stickoxydul,  $\text{N}_2\text{O}$ , Stickoxyd,  $\text{NO}$ , Stickdioxid,  $\text{NO}_2$ , Salpetrigsäureanhydrid,  $\text{N}_2\text{O}_3$ , bildet, beginnen wir doch mit dem höchsten Oxydationsprodukt, nämlich der Salpetersäure, und zwar nicht nur deswegen, weil diese weitaus das wichtigste unter den Oxyden des Stickstoffs ist, sondern vielmehr deshalb, weil sie auch dem Laien wenigstens dem Namen nach bekannt ist und das Studium der niederen Oxyde die Salpetersäure vielfach voraussetzt.

Zudem kommen die Salze der Salpetersäure, die Nitate, fertig gebildet in der Natur vor, und sie bildeten bis in die neueste Zeit hinein das alleinige Ausgangsmaterial für die Darstellung aller Stickoxyde.

**Vorkommen.** In geringer Menge findet sich salpetersaures Ammonium neben salpetrigsaurem Ammonium in den atmosphärischen Niederschlägen, wohl als Produkt der Einwirkung elektrischer Entladungen auf feuchte Luft. Weit ausgiebiger ist die Bildung von Nitraten bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen im Boden in Gegenwart von starken Basen, wie Kali, Natron, Kalk oder Magnesia, bei möglichst ungehindertem Luftzutritt, wie besonders in lockerem



sandigen Boden. Hier findet die Übertragung des Luftsauerstoffs auf das Ammoniak oder auf die ammoniakartigen organischen Verbindungen durch salpeterbildende Bakterien, die langsame Verbrennung des Ammoniaks, allenthalben an der Erdoberfläche statt, so daß man in jedem Ackerboden salpetersaure Salze nachweisen kann. Zur Anhäufung größerer Mengen ist aber neben den obigen Voraussetzungen ein trockenes warmes Klima erforderlich, damit der entstandene Salpeter nicht vom Regen ausgewaschen wird. Auch gedeihen die salpeterbildenden Bakterien im warmen trockenen Boden weit besser und so finden wir die Salpeterlager zumeist in tropischen oder subtropischen Gebieten.

Früher wurde der Salpeter als Kalisalpeter aus Ostindien und Ägypten bezogen, wo er nach der Regenzeit auf kalireichen Böden in Kriställchen sich ansetzt. Der Name Salpeter, von *Sal petrae* = Felsensalz, bringt dieses Vorkommen zum Ausdruck.

Die Bezeichnung Nitrate für die Salze, sowie die pharmazeutische Benennung *Acidum nitricum* für die Salpetersäure und die wissenschaftlichen Namen, wie Nitroverbindungen für die Abkömmlinge der Salpetersäure, stammen von dem lateinischen Wort *Nitrum*, obwohl dieses von den Römern für mancherlei Salze, z. B. auch für die Soda, gebraucht wurde. Näheres siehe bei Soda.

Die mächtigsten Salpeterlager, die, abgesehen von der künstlichen Salpetersäure, den Bedarf der ganzen Kulturwelt decken, befinden sich in den regenlosen Teilen der Nordprovinzen von Chile: Atakama, Antofagasta und Tarapacá. Diese Lager sind mehr als 90 km lang, 3 bis 5 km breit und enthalten neben Natriumchlorid das Natriumnitrat,  $\text{NaNO}_3$ , vielfach bis zu 75 Proz. im Boden angereichert. Nach dem Umkristallisieren kommt dieses Material als Chilesalpeter in den Handel. Das Rohsalz wird Caliche genannt.

Auch in Kalifornien (Death Valley, San Bernardino) finden sich reiche Lager, desgleichen in Transkaspien (Schor Kala).

Als Mauersalpeter kristallisiert öfters das Calciumnitrat an den Wänden von Viehställen aus, und man hat diese Bildungsweise in Schweden schon vor 200 Jahren verwertet und die Gewinnung von Salpeter von seiten der Landwirte betrieben.

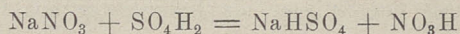
Als die französische Republik zu Ende des 18. Jahrhunderts wegen der Salpeterbeschaffung in Verlegenheit kam, hat man die natürlichen Bedingungen der Salpeterbildung nachgeahmt, indem man in den Salpeterplantagen kalkhaltige Stoffe, wie Bauschutt, auch Kalkstein selbst, mit Stroh und Reisig zu lockeren Haufen schichtete, die mit tierischen Abfällen gemengt oder mit Urin begossen wurden. Bei warmem trockenen Wetter war nach drei bis vier Monaten die Salpeterbildung so weit vorgeschritten, daß man durch Auslaugen die Nitrate gewinnen konnte.

Die Darstellung der Salpetersäure aus dem natürlichen Salpeter wurde früher so ausgeführt, daß man den Salpeter mit Kupfervitriol und Alaun erhitzte, wobei diese letzteren die Schwefelsäure abgaben, durch die dann der Salpeter zersetzt wurde. Im späteren Mittelalter



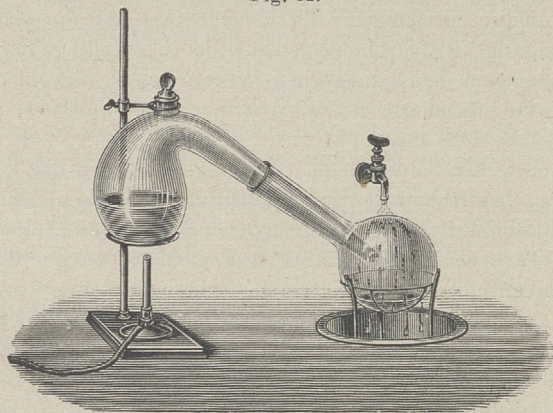
verwendete man hierfür bereits die freie Schwefelsäure. Die älteren Namen für die Salpetersäure, wie Aqua dissolutiva, Aqua fortis, Aqua acuta, Spiritus nitri fumans, wurden allmählich durch die Bezeichnung Acidum nitri ersetzt, woraus dann die heutige pharmazeutische Benennung Acidum nitricum hervorging. Die Zusammensetzung der Salpetersäure wurde 1784 bis 1786 von Priestley und Lavoisier ermittelt.

Gegenwärtig macht man die Salpetersäure aus dem Natronsalpeter (Chilesalpeter) mittels Schwefelsäure in der Weise frei, daß man auf 1 Mol Salpeter 1 Mol Schwefelsäure bei höchstens 130° wirken läßt (s. Fig. 42). Nach der Gleichung:



wird so allerdings die saure Natur der Schwefelsäure bloß zur Hälfte ausgenutzt, indem das saure Natriumsulfat, Natriumbisulfat, auch kurzweg

Fig. 42.



Darstellung der Salpetersäure im Kleinen.

Bisulfat genannt, hinterbleibt. Wollte man auch dieses noch zur Gewinnung eines zweiten Mols Salpetersäure ausnutzen nach der weiteren Gleichung:  $\text{NaNO}_3 + \text{NaHSO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_3\text{H}$ , so müßte man, weil das Bisulfat schwächer sauer wirkt als die Schwefelsäure, höhere Temperaturen zum Austreiben der Salpetersäure anwenden, wodurch diese in erheblichem Maße in niedere Oxyde und Wasser gespalten wird.

Deshalb begnügt man sich mit der Gewinnung von 1 Mol  $\text{NO}_3\text{H}$  aus 1 Mol Schwefelsäure und 1 Mol Salpeter und vermeidet den Zerfall der Salpetersäure auch noch dadurch, daß man unter vermindertem Druck die Säuredämpfe absaugt.

Um die Säure zu reinigen, wird sie nach Zusatz des gleichen Volumens reiner Schwefelsäure nochmals unter vermindertem Druck destilliert, wobei man die zuerst übergehenden chlorhaltigen Tropfen gesondert auffängt. Diese 98 bis 99 proz. Säure vom spez. Gew. 1,514 bei 15° ist aber infolge beginnenden Zerfalls immer noch schwach gelb-



lich gefärbt. Nur durch Ausfrieren erhält man bei  $-41,3^{\circ}$  schnee-weiße Kristalle von völlig reiner Salpetersäure. Diese färbt sich aber schon unter  $0^{\circ}$  wieder gelblich unter Bildung von Stickoxyden, so daß man absolut reine Salpetersäure wohl niemals als Flüssigkeit anwendet.

Am Lichte färbt sich diese schnell bräunlich rotgelb und sendet rötlich braungelbe Dämpfe von Stickdioxid aus; bei  $86^{\circ}$  unter Atmosphärendruck beginnt die Säure zu sieden, wobei aber teilweiser Zerfall in Wasser und Stickoxyde eintritt, so daß im Destillat eine ungefähr 98proz. Säure erscheint. Unter vermindertem Druck von 24 mm liegt der Siedepunkt nach Erdmann bei  $21,5^{\circ}$ .

Konzentrierte Salpetersäure raucht an der Luft, indem ihr Dampf mit dem Wassergehalt der Luft Nebel bildet. Deshalb wird sie auch rauchende Salpetersäure genannt: Acidum nitricum fumans.

Bisweilen stellt man für besondere Zwecke, wo eine möglichst starke Oxydationswirkung gewünscht wird, die an Stickoxyden reiche rote rauchende Salpetersäure dar, indem man entweder 2 Mol Salpeter durch 1 Mol Schwefelsäure bei höherer Temperatur zersetzt, oder indem man 100 Tle. Salpeter mit 3 Tln. Stärkemehl und 100 Tln. Schwefelsäure destilliert, wobei das Stärkemehl einen Teil der Salpetersäure zu niederen Oxyden reduziert. Denselben Zweck erreicht man nach Vanino am einfachsten durch Zusatz von etwas Paraformaldehyd zu gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure.

Sowohl die reine rauchende als auch besonders die rote rauchende Salpetersäure wirken äußerst stark auf die verschiedensten organischen Stoffe ein, zerstören Kork und Kautschuk sofort, erzeugen auf der Haut wie auf Wolle intensiv gelbe Flecken und zerstören diese tierischen Gewebe so schnell, daß schon ein Tropfen solcher Säure genügt, um schmerzhaftige Wunden hervorzurufen.

Der Gehalt einer von Stickoxyden ziemlich freien Salpetersäure kann mittels eines Aräometers aus dem spez. Gew.  $d_4^{15}$ , d. h. bei  $15^{\circ}$  bezogen auf Wasser von  $4^{\circ}$ , an Hand der folgenden Tabelle abgeleitet werden.

*Tabelle von Lunge und Rey.*

$d_4^{15}$	Proz. $\text{NO}_3\text{H}$	$d_4^{15}$	Proz. $\text{NO}_3\text{H}$	$d_4^{15}$	Proz. $\text{NO}_3\text{H}$
1,0051	1,06	1,2470	39,37	1,4404	74,79
1,0290	5,35	1,2737	43,47	1,4593	79,76
1,0554	9,85	1,3057	48,38	1,4722	83,55
1,0798	13,94	1,3299	52,35	1,4857	87,93
1,1065	18,16	1,3545	56,60	1,4949	91,56
1,1425	23,71	1,3754	60,37	1,5037	95,90
1,1609	26,52	1,3951	64,27	1,5086	97,76
1,1953	31,68	1,4127	68,15	1,5137	98,86
1,2169	34,81	1,4327	72,86	1,5204	99,70

Verdünnt man wasserfreie Salpetersäure mit Wasser, so wird Wärme entwickelt, und zwar bei  $1\text{H}_2\text{O}$  auf  $1\text{NO}_3\text{H}$  3,3 Cal., bei  $3\text{H}_2\text{O}$  auf  $1\text{NO}_3\text{H}$  5,7 Cal. und schließlich bei  $320\text{H}_2\text{O}$  auf  $1\text{NO}_3\text{H}$  7,5 Cal.; alle Mischungen mit Wasser zeigen einen höheren Siedepunkt als die reine



Säure. Wird kaum verdünnte Salpetersäure destilliert, so geht zunächst stärkere Säure über und erst bei höherer Temperatur folgt dann eine wasserreichere. Wird dagegen eine stärker verdünnte, z. B. eine 20 proz. Salpetersäure destilliert, so geht zuerst fast nur Wasser über und der Siedepunkt steigt, bis bei 120,5° eine 68 proz. Salpetersäure übergeht. Diese Säure vom spez. Gew. 1,41 bei 15° ist die nichtrauchende, im anorganischen Laboratorium zumeist gebrauchte Form. Sie läßt sich durch einfache Destillation ohne Zusatz wasserentziehender Mittel nicht konzentrieren und enthält alles Wasser gebunden, so daß dieses keine Reaktion mehr gegen Stickdioxid zeigt, warauf noch zurückzukommen ist.

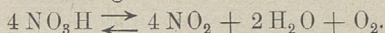
Nach neuesten optischen Untersuchungen von K. Schaefer entspricht die Konstitution der konzentrierten Salpetersäure der Formel



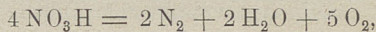
$\text{N=O}$  mit nicht ionenbildendem Wasserstoff, während in der verdünnten  $\text{—OH}$

Säure, wie auch in den Salzen, eine andere Verteilung der Sauerstoffbindungen anzunehmen ist, die eine Ionenspaltung ermöglicht nach der Formel  $\text{NO}_3\text{H}$ . Bei mittleren Konzentrationen ist ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen vorhanden. Bestimmte Hydrate wie  $\text{NO}(\text{OH})_3$  oder  $\text{N}(\text{OH})_5$  existieren nicht.

Im Licht und auch beim Destillieren wird die wasserfreie Salpetersäure teilweise in das rotbraune Stickdioxid, Wasser und Sauerstoff gespalten nach der Gleichung:



Im Dunkeln bei Zimmertemperatur geht diese Spaltung größtenteils wieder zurück. Läßt man aber die Dämpfe der Säure durch ein auf Rotglut erhitztes, mit porösen Tonscherben oder Bimssteinstücken gefülltes Rohr streichen, so findet vollkommener Zerfall statt:



der nicht mehr von selbst zurückgeht.

Man hat auf diese Weise die Zusammensetzung der Salpetersäure zu 22,22 Proz. Stickstoff, 76,18 Proz. Sauerstoff, 1,60 Proz. Wasserstoff ermittelt. Dividiert man diese Zahlen durch die bekannten Atomgewichte, so ergibt sich 22,22:14 = 1,6, 76,18:16 = 4,8, 1,60:1 = 1,6. Es sind demnach diese Elemente im Atomverhältnis 1,6:4,8:1,6 = 1:3:1 in der Salpetersäure enthalten, und so gelangt man zu der empirischen Formel  $\text{NO}_3\text{H}$ .

Um entscheiden zu können, ob man der Salpetersäure diese Formel oder ein Vielfaches hiervon, wie etwa  $\text{N}_2\text{O}_6\text{H}_2$ , zuschreiben soll, muß man das Molekulargewicht kennen.

Dieses läßt sich unter Berücksichtigung des teilweisen Zerfalls der Säure beim Verdampfen aus der Dampfdichte (s. bei Ammoniak) nur annähernd ermitteln, genauer aber kann man das Molekulargewicht von Methylnitrat,  $\text{NO}_3\text{CH}_3$ , oder von Äthylnitrat,  $\text{NO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ , bestimmen, und so hat man gefunden, daß für die Moleküle der Salpetersäure nur die einfache Formel  $\text{NO}_3\text{H}$  anzunehmen ist.



Wie hier, so ermittelt man die Molekularformel in all den zahlreichen Fällen, wo man eine Verbindung nicht einfach direkt aus den gasförmigen Elementen aufbauen, sondern nur die prozentische Zusammensetzung und das Molekulargewicht bestimmen kann.

Obwohl nun der vollständige Zerfall der Salpetersäure in Stickstoff, Sauerstoff und Wasser Wärme verbraucht, nämlich für 1 Mol = 63 g Salpetersäure 13 Cal. (der Zerfall  $2\text{NO}_3\text{H} = \text{N}_2 + 3\text{O}_2 + \text{H}_2$  würde 83,2 Cal. erfordern), wirkt die Salpetersäure doch als sehr energisches Oxydationsmittel, weil die Bildungswärme der Oxydationsprodukte den zur Spaltung der Salpetersäure nötigen Energieverbrauch in weitaus den meisten Fällen um ein Vielfaches übertrifft.

Taucht man z. B. einen brennenden Holzspan in rauchende Salpetersäure, so wird er unter heller Feuererscheinung energisch verbrannt. Auch glühende Kohlestückchen, in rauchende Salpetersäure geworfen, verbrennen sehr lebhaft. Vielfach tritt auch Selbstentzündung ein, wenn hochkonzentrierte Säure auf brennbare Stoffe, wie z. B. Holzspäne, gelangt.

So ereignen sich öfters bedauerliche Unglücksfälle, wenn ein Glasballon mit solcher Säure springt und diese auf dem Holz des Bodens ausläuft, der dann alsbald entflammt, wobei auch die massenhaft auftretenden Stickoxyde tödlich verlaufende Lungenaffectationen hervorrufen.

Gefahrlos läßt sich die entzündende und verbrennende Wirkung der Säure zeigen, wenn man in ein Schälchen rote rauchende Salpetersäure gibt und diese mit einem terpenölgetränkten, an einem Glasstab aufgewickelten Asbestlappen berührt. Alsbald entflammt dieser, und aus dem Schälchen dringen massenhaft rotbraune Dämpfe hervor.

Auf dieser verbrennenden Wirkung der Salpetersäure beruht die Mehrzahl unserer Schieß- und Sprengstoffe, die in einem besonderen Kapitel dieses Buches besprochen werden sollen.

Auch die meisten Metalle werden von Salpetersäure energisch oxydiert und dann weiterhin in Nitrate verwandelt. So lösen sich Kupfer, Zink, Blei, Quecksilber, Silber sofort in einigermaßen stärkerer Säure von etwa 60 Proz. Gehalt auf. Gold, Platin und Iridium werden nicht angegriffen, und weil man so das Silber vom Gold leicht unterscheiden und trennen kann, nennt man die Salpetersäure, zumal die 40 bis 60 proz., Scheidewasser.

Auffallenderweise werden aber sonst leicht oxydierbare Metalle, wie Eisen und Zinn, von hochkonzentrierter Salpetersäure nicht angegriffen.

Bringt man z. B. in einem Kelchglas reinen Eisendraht (Blumendraht) oder granuliertes Zinn mit der rauchenden Säure zusammen, so erfolgt keine Einwirkung. Gibt man aber etwas Wasser hinzu, so wird unter stürmischer Reaktion und Austritt von rotbraunen Dämpfen das Eisen sofort gelöst und das Zinn in ein weißes unlösliches Pulver von Metazinnsäure verwandelt.

Wahrscheinlich beruht diese Passivität, die außer Eisen und Zinn namentlich auch das Chrom zeigt, auf der Bildung einer Sauerstoffschicht, indem der auch sonst aus der rauchenden Salpetersäure leicht



austretende Sauerstoff von der Oberfläche des Metalls gelöst oder an derselben adsorbiert wird. Dadurch wird das Metall gegen die Berührung mit der Säure abgeschlossen und so vor deren Angriff geschützt. Tritt dann Wasser hinzu, so wird der Sauerstoff von den niederen Oxyden des Stickstoffs, die sich in jeder konzentrierten Salpetersäure finden, aufgenommen und damit die Oberfläche des Metalls bloßgelegt, worauf die Reaktion einsetzt.

Die Passivität des Eisens gegen die hochkonzentrierte Säure ist technisch von größter Bedeutung, denn sie gestattet die Verwendung eiserner Retorten für die Darstellung aus Salpeter und konzentrierter Schwefelsäure. Da auch eine Mischung von konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure, die Nitriersäure, Eisen nicht angreift, wird sie in eisernen Bassinwagen oder eisernen Fässern versendet.

Diese Mischsäure dient in der organischen Industrie in ausgedehntem Maße zum Nitrieren, d. h. zur Einführung der Nitrogruppe  $-\text{NO}_2$  an Stelle von Wasserstoff. So wird z. B. Cellulose von der analytischen Formel  $\text{C}_6\text{O}_5\text{H}_{10}$  in die Nitrocellulose oder Schießbaumwolle,  $\text{C}_6\text{O}_5\text{H}_7(\text{NO}_2)_3$ , das Glycerin,  $\text{C}_3\text{O}_3\text{H}_8$ , in Nitroglycerin,  $\text{C}_3\text{O}_3\text{H}_5(\text{NO}_2)_3$ , den wirksamen Bestandteil des Dynamits, das Phenol,  $\text{C}_6\text{O H}_6$ , in Trinitrophenol oder Pikrinsäure,  $\text{C}_6\text{O H}_3(\text{NO}_2)_3$ , das Benzol,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , in Nitrobenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , und weiterhin in Dinitrobenzol,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ , das Toluol in Trinitrotoluol übergeführt. Damit sind aber die Verwendungsmöglichkeiten der Salpetersäure keineswegs erschöpft, und wir werden noch viele andere kennen lernen.

Die Produktion an Salpetersäure in allen Industriestaaten betrug schon vor dem Kriege gegen 200000 t jährlich, ist aber infolge des enormen Verbrauchs für die Munitionsherstellung allein in Deutschland zeitweilig schon auf mehr als das Doppelte dieser Menge gestiegen.

Über die Verfahren, nach denen dieser Bedarf gedeckt wird, kann erst weiter unten einiges allgemeiner Bekanntes mitgeteilt werden, hier soll nur zum Verständnis der wirtschaftlichen Bedeutung der Ammoniak- und der Salpetersäureindustrie eine Angabe von Haber über den Wert von freiem und gebundenem Stickstoff angeführt werden.

Danach kann man das Kilogramm reinen Stickstoff zu 3 Pfennig herstellen, während es im Ammonsulfat mit 1,05 Mark und im Salpeter mit 1,20 Mark bezahlt wird.

Zum Nachweis der Salpetersäure dienen die Blaufärbung mit Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure, die Rotfärbung von Brucin unter derselben Bedingung, die Braunfärbung von Eisenvitriolschwefelsäure (s. unter Stickoxyd), die oxydative Entfärbung von Indigoschwefelsäure auch in verdünnter Lösung beim Erwärmen, die Fällung mit Nitronulfat<sup>1)</sup> als unlösliches Nitronnitrat, sowie die Reduktion zu Ammoniak mit Aluminiumgrieß oder besser mit einer Aluminium-Kupfer-Zinklegierung (Devardasche Legierung) in alkalischer Lösung.

<sup>1)</sup> Das Nitron ist eine komplizierte organische Base, nämlich Diphenyl-anilodihydrotriazol,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$ , deren Sulfat zu 81,5 g in einem Liter Wasser gelöst als Salpetersäurereagens dient (Busch, Gutbier).



Nachdem wir in der Salpetersäure einen charakteristischen Vertreter der Säuren kennen gelernt haben, erscheint es geboten, hier den Begriff „Säure“ kurz zu erläutern.

**Säuren, Salze.** Seit uralter Zeit muß die Wirkung von Säuren auf den Geschmackssinn bekannt gewesen sein von mancherlei Früchten, unter denen insbesondere die Zitrone reichliche Mengen freier Säure enthält. Auch in den Blättern und Stengeln verschiedener weit verbreiteter Pflanzen kommt eine sehr stark sauer schmeckende Substanz, das Kaliumtetraoxalat vor, woraus die Namen Sauerklee (*Oxalis acetosella*) und Sauerampfer (*Rumex acetosa*) stammen. Als freie Säure lernte man schon frühzeitig die Essigsäure durch weitere Gärung des Weines darstellen, und in der Bibel finden sich mehrfach Stellen, die beweisen, daß man sowohl die ätzende Wirkung der Essigsäure als auch ihre Neutralisierung kannte.

So lautet Vers 26, Sprüche Salomos 10: Wie der Essig den Zähnen und der Rauch den Augen tut, so tut der Faule denen, die ihn senden.

Ferner Vers 20, Sprüche Salomos 25: Wer einem bösen Herzen Lieder singet, das ist wie ein zerrissenes Kleid im Winter und Essig auf der Kreide.

Sicher hat man auch schon seit langem die Rotfärbung beobachtet, die der Essig auf dem im Altertum zu Färbezwecken gebrauchten Lackmusfarbstoff (aus Flechten, wie *Rocella tinctoria*, mittels faulendem und deshalb ammoniakalischem Harn extrahiert) hervorruft.

Diese Wirkungen: saurer Geschmack, der auf Zusatz von Kreide unter Aufbrausen verschwindet, sowie die Rötung von blauem Lackmus bilden noch heute die wesentlichsten, leicht nachweisbaren Erkennungsmerkmale der Säuren.

Als man später fand, daß die Säuren mit Laugen Salze bilden, erweiterte man den Begriff einer Säure dahin, daß man darunter schließlich alle Stoffe verstand, die sich mit Laugen oder Basen (s. bei Ammoniak) verbinden. So kam es, daß man auch die Kieselerde,  $\text{SiO}_2$ , deren Verbindungen mit Basen einen großen Teil der verbreitetsten Mineralien bilden, zu den Säuren rechnete, obwohl sie in keiner Form, auch nicht im wasserhaltigen Zustande, sauer schmeckt oder auf blauen Lackmus wirkt.

Gegenwärtig wissen wir, daß die spezifisch sauren Wirkungen, wozu neuerdings auch die Verzuckerung von Stärke und Cellulose, die Spaltung von Rohrzucker in Traubenzucker und Fruchtzucker, sowie noch manche andere hydrolysierende Eigenschaft gerechnet wird, allen ausgeprägten Säuren qualitativ gleicherweise zukommt, unabhängig von ihrer Zusammensetzung, und daß diese sauren Wirkungen nur in Gegenwart von Wasser auftreten. Daraus schließt man naturgemäß auf ein in Gegenwart von Wasser allen diesen sonst sehr verschiedenen Stoffen gemeinsames Etwas, das Träger der Säurenatur sein muß.

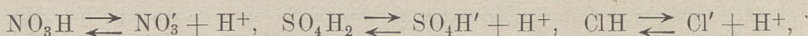
Vergleichen wir nun die in wässriger Lösung charakteristisch sauer wirkenden Stoffe: Salpetersäure,  $\text{NO}_3\text{H}$ , Schwefelsäure,  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , Salzsäure,



ClH, so ergibt sich, daß als gemeinsames Etwas nur der Wasserstoff angenommen werden kann. Weil dieser aber im Wasser, HOH, selbst nicht sauer wirkt, muß für die saure Reaktion des Wasserstoffs noch eine besondere Bedingung erfüllt sein. Diese Bedingung ergibt sich sofort, wenn wir bedenken, daß nach dem vorigen der Wasserstoff von  $\text{NO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , ClH qualitativ gleicherweise wirkt. Da  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ , Cl offenbar ganz verschiedene Teile sind, müßten sie die sauren Eigenschaften des Wasserstoffs qualitativ beeinflussen, wenn dieser als saurer Wasserstoff noch an diese Reste gebunden wäre. Das Fehlen dieses Einflusses auf die qualitative Betätigung des Wasserstoffs drängt uns zu der Annahme, daß der sauer wirkende Wasserstoff in der Lösung von den Resten  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ , Cl abgetrennt, losgelöst sein müsse.

Nun sind diese Lösungen sehr gute Leiter für den elektrischen Strom, und bei der Elektrolyse wandert der Säurerest an die Anode, der Wasserstoff an die Kathode, woraus wir weiter schließen, daß der Säurerest negativ und der Wasserstoff positiv geladen ist. Diese elektrisch geladenen, im Stromgefälle wandernden Teile nennt man Ionen (s. auch bei Ammoniak und bei Wasser unter elektrolytischer Dissoziation).

Die genannten Säuren sind demnach in wässriger Lösung gespalten im Sinne der Gleichungen:



aber nur in verdünnten Lösungen ziemlich vollständig, da in konzentrierten eine Annäherung an den Zustand der wasserfreien Säure  $\text{NO}_3\text{H}$ , HCl usw. stattfinden muß und wir aus der Dampfdichte wissen, daß z. B. das Molekül ClH nicht gespalten ist.

Je mehr man sich mit fortschreitender Verdünnung von dem nicht-dissoziierten wasserfreien Zustande entfernt, um so weiter schreitet dieser Zerfall der Säuren in ihre Ionen fort; doch hat man nur bei mittelstarken und schwächeren Säuren einfache Proportionalität mit der Verdünnung nachweisen können.

Von verschiedenen Säuren, die in gleichen Konzentrationen vorliegen, muß nach dem Vorausgehenden diejenige die quantitativ stärkste saure Wirkung ausüben, in der die Konzentration der Wasserstoffionen den höchsten Betrag erreicht.

Mit anderen Worten: Eine Säure ist als solche um so stärker, je vollständiger sie bei gegebener Konzentration in ihre Ionen dissoziiert, oder der Grad der elektrolytischen Dissoziation bestimmt die Stärke der Säuren. Eine gleiche Überlegung, wie wir sie beim Ammoniak anstellten, führt zu dem Satze, daß auch die Stärke der Basen vom Grade der elektrolytischen Dissoziation abhängig ist.

Die Salpetersäure steht nun mit der Schwefelsäure und Salzsäure hinsichtlich der Dissoziation und damit hinsichtlich der Säurestärke obenan, indem sie schon in 6 proz. Lösung fast vollständig in die Ionen  $\text{NO}_3'$  und  $\text{H}^+$  gespalten ist, während die Essigsäure auch in 0,6 proz. Lösung nur zu wenigen Prozents diesen Zerfall erleidet.

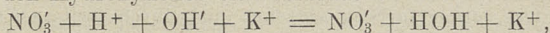


Bringt man die Lösung einer Säure zu der eines Alkalis, so treffen die Wasserstoffionen mit den Hydroxylionen zusammen und bilden Wasser, und zwar weil dieses nur außerordentlich wenig gespalten ist, so gut wie vollständig nach der Gleichung  $H^+ + OH' = HOH$ .

Da hierbei die eine saure oder alkalische Reaktion verursachenden Teile gebunden werden, erscheint das Produkt weder sauer noch alkalisch, sondern neutral.

Auf dieser Neutralisierung von Säuren durch Basen beruht die Salzbildung in verdünnter wässriger Lösung.

Bringt man z. B. verdünnte Salpetersäure mit verdünnter Kalilauge zusammen, so erfolgt der Vorgang zunächst nur so, daß die Wasserstoffionen mit den Hydroxylionen sich verbinden:



während das Nitration,  $NO_3$ , und das Kaliumion,  $K^+$ , bei hinreichender Verdünnung als solche weiterbestehen und erst beim Konzentrieren der Lösung mehr und mehr zum Salpetermolekül,  $NO_3K$ , zusammentreten, so daß Kristallisation erfolgt. Bei den Alkalien wird hiervon noch weiterhin die Rede sein.

Wenn nun auch in verdünnter wässriger Lösung die Salzbildung jedenfalls hauptsächlich in der gegenseitigen Neutralisierung von Wasserstoff- und Hydroxylionen besteht, darf man doch nicht behaupten, daß die Salzbildung unter allen Umständen durch die Ionen und nur von diesen bewirkt werde oder, wie es bisweilen geschah, so weit über das Ziel hinausschießen, daß man alle chemischen Reaktionen auf die Anwesenheit von Ionen zurückführt; denn Ammoniak und Chlorwasserstoff vereinigen sich auch als Gase sofort zu dem Salz, nämlich zu Salmiak:  $NH_3 + ClH = NH_4Cl$ , und mit fast ganz wasserfreier Salpetersäure oder Schwefelsäure reagiert gasförmiges Ammoniak so außerordentlich schnell unter Salzbildung, daß hierfür die jedenfalls nur sehr geringe Anzahl von Ionen nicht in Betracht kommt.

Wir müssen annehmen, daß in den Säuren der Wasserstoff und in den alkalischen Basen, wie  $KOH$ ,  $NaOH$ ,  $Ba(OH)_2$  und anderen, die Hydroxylgruppen beweglich sind, auch wenn sie nicht als Ionen abdissoziiert, sondern noch unmittelbar an den Säurerest bzw. das Metallatom gebunden sind.

Man definiert demgemäß typische Säuren als solche Stoffe, die beweglichen, leicht reaktionsfähigen Wasserstoff enthalten, und Basen als solche, die bewegliche Hydroxylgruppen enthalten. Dem Ammoniak und seinen Homologen kommt zudem noch eine besondere Reaktionsfähigkeit zu, die darin besteht, daß auch ohne vorherige Bildung von Ammoniumhydroxyd,  $NH_4OH$ , unmittelbar die Säure gebunden wird, indem der Stickstoff aus dem dreiwertigen Zustand in den fünfwertigen übergeht:  $N : H_3 + ClH = N \vdots H_4Cl$ .

Entzieht man einer Sauerstoffsäure, z. B. der Salpetersäure, auch das chemisch gebundene Wasser, so entsteht das Anhydrid:  $2NO_3H - H_2O = N_2O_5$ , in welchem kein Wasserstoff mehr vorhanden ist und das deswegen auch keine Säure mehr ist.



### Salpetersäureanhydrid oder Stickstoffpentoxyd, $N_2O_5$ ,

vom Schmelzpunkt  $29,5^{\circ}$ , Siedepunkt (unter beginnender Zersetzung)  $45^{\circ}$   
und dem spezifischen Gewicht 1,63,

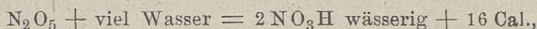
entsteht durch Oxydation von Stickstofftetroxyd,  $N_2O_4$ , mit Ozon (Helbig), aus Silbernitrat und Chlor:  $2 AgNO_3 + Cl_2 = 2 AgCl + O + N_2O_5$  (Deville) oder am bequemsten durch Entwässerung von Salpetersäure mittels Phosphorpentoxyd.

Darstellung: Die möglichst entwässerte und von Stickoxyden freie Salpetersäure (6 Tle.) wird unter Eiskühlung allmählich mit Phosphorpentoxyd (7 Tle.) versetzt und dann bei etwa  $30^{\circ}$  destilliert. Das in einer eisgekühlten Vorlage aufgesammelte Destillat enthält zwei Schichten, von denen man die obere, leichtere, orangefarbene abtrennt und durch weitere Kühlung zum Kristallisieren bringt. Schließlich saugt man diese auf porösem Ton in einem mit Phosphorpentoxyd beschickten Exsikkator völlig trocken. Die unterhalb  $+8^{\circ}$  farblosen, glänzenden rhombischen Kristalle färben sich schon bei  $+20^{\circ}$  gelb, und oberhalb des Siedepunktes tritt schneller Zerfall ein in  $NO_2$  und Sauerstoff. Infolge dieser mit dem Zerfall verbundenen Ausdehnung entwickelt das Salpetersäureanhydrid beim Aufbewahren in fest verschlossenen Gefäßen allmählich einen solchen Druck, daß diese schließlich zertrümmert werden.

Wegen seines hohen, nur sehr locker gebundenen Sauerstoffgehaltes (der Zerfall in Stickstoff und Sauerstoff erfordert fast keine Energie, die Bildungswärme der gasförmigen Verbindung ist nahezu = Null) verbrennt das Stickstoffpentoxyd Schwefel oder Phosphor auf das heftigste.

Mit konzentriertester Salpetersäure entsteht eine kristallisierbare Verbindung,  $2 NO_3H + N_2O_5$ , mit der in der organischen Chemie Nitrierungen erzwungen werden können, die mit Salpetersäure + Schwefelsäure nicht erreichbar sind, z. B. Trinitrobenzol aus Dinitrobenzol oder Nitramide:  $O_2N-NHR$ : Verbindungen aus Aminen und Amiden.

Mit Wasser vereinigt sich das Pentoxyd als Anhydrid der Salpetersäure sehr energisch:



wie denn allgemein die Anhydride starker Säuren sich vor denen schwacher Säuren durch große Verbindungswärme mit Wasser auszeichnen.

### Stickoxydul, $N_2O$ , auch Lachgas genannt,

vom Siedepunkt  $-89,4^{\circ}$ , Schmelzpunkt  $-102,3^{\circ}$ , vom spezifischen Gewicht 1,2257 beim Siedepunkt. Kritische Temperatur  $+38,8^{\circ}$ , kritischer Druck 77,5 Atmosphären.

Entsteht bei der Reduktion der höheren Oxyde mittels feuchter Eisenfeile oder auch durch Zinkspäne, Zinnchlorür, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure in Gegenwart von Platinschwarz, am glattesten durch Kochen von 10 Tln. rauchender Salzsäure mit 1 Tl. Salpetersäure (spez. Gew. 1,38) und 5 Tln. kristallisiertem Zinnchlorür. Auch aus Zink und verdünnter Salpetersäure entsteht reichlich Stickoxydul neben anderen Reduktionsprodukten. Die zum Teil quantitativen Umsetzungen komplizierterer Stickstoffverbindungen, wie Hydroxylamin, Hydrazin, Stickstoffwasserstoffsäure, aus denen man mittels Nitriten Stickoxydul darstellen kann, sollen erst später besprochen werden.



Die am meisten gebräuchliche Darstellungsmethode des Stickoxyduls beruht auf der Zersetzung von Ammoniumnitrat nach der Gleichung:  $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} + 30\text{ Cal.}$  und wird so ausgeführt, daß man das trockene Salz in einer geräumigen Retorte mit leuchtendem Bunsenbrenner vorsichtig schmilzt und dann bis zur Gasentwicklung, die bei  $170^\circ$  beginnt, erhitzt. Ist die Gasentwicklung im Gange, dann entfernt man die Flamme, weil der Prozeß Wärme entwickelt und deshalb, namentlich bei größeren Mengen, längere Zeit von selbst weitergeht. Läßt die Gasentwicklung nach, dann belebt man sie wieder mit der Flamme, vermeidet aber stellenweise Überhitzung, weil diese zu einem explosionsartigen Verlauf der Zersetzung führen kann. Erhitzt man z. B. einige Kriställchen Ammoniumnitrat in einem Reagierrohr mittels eines starken Gebläsebrenners (Teclubrenner), so geht die Gasentwicklung plötzlich in eine lebhafte Verbrennung über und es schießt aus den sich zersetzenden Teilchen eine fauchende gelbe Stichflamme hervor. Dieser Vorgang läßt sich namentlich in Gegenwart leicht verbrennbarer Stoffe bis zur Detonation steigern, und hierauf beruht, wie wir in dem Kapitel über Sprengstoffe noch zeigen wollen, die ausgedehnte Verwendung von Ammoniumnitrat in der Sprengstofftechnik.

Weil sich das Stickoxydul in Wasser reichlich löst (1 Vol. Wasser löst bei  $10^\circ$  0,92, bei  $15^\circ$  0,78, bei  $20^\circ$  0,67 Vol.), fängt man das Gas über Kochsalzlösung oder über Kalilauge auf. Alkohol eignet sich zur Absorption des Gases bei gasanalytischen Arbeiten, indem 1 Vol. bei  $18^\circ$  3 Vol. löst.

Das Stickoxydul ist ein farbloses Gas von schwachem, angenehm süßlichem Geruch und Geschmack, das, in größeren Mengen eingeatmet, einen rauschartigen Zustand hervorruft, der sich je nach dem betreffenden Individuum in Heiterkeit, Lachlust, Ideenflug bis zur Tollheit äußern kann. Weil hiermit eine Verminderung des Empfindungsvermögens verbunden ist, dient das Lachgas bisweilen bei leichteren Operationen (von Zahnärzten) als Anästhetikum, meist im Gemische mit Sauerstoffgas, um die Atmung zu unterhalten. Denn das Stickoxydul kann hierfür den Sauerstoff keineswegs ersetzen, obwohl 2 Vol. Stickoxydul so viel Sauerstoff enthalten wie 5 Vol. Luft. Aber das Stickoxydul wird in den Lungen nicht in Sauerstoff und Stickstoff gespalten, sondern als Ganzes aufgenommen.

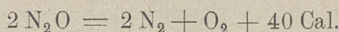
Wohl aber unterhält das Stickoxydul die Verbrennung von Kohle, Phosphor, Magnesium, Natrium und Kalium merklich lebhafter als Luft, und ein glimmender Span entzündet sich in dem annähernd trockenen Gase in den meisten Fällen. Wasserstoff, mit dem gleichen Volumen Stickoxydul gemischt, verpufft beim Entzünden, wobei Wasser entsteht und das dem angewandten Stickoxydul gleiche Volumen Stickstoff hinterbleibt:  $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ; hieraus ergibt sich die Formel des Stickoxyduls.

Ebenso hinterbleibt beim Verbrennen von Natrium oder Kalium im Stickoxydul das gleiche Volumen Stickstoff. Auch Ammoniak, Kohlen-



oxyd, Cyan, Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff können, mit Stickoxydul gemengt, zur Verpuffung und selbst zur Explosion gebracht werden.

Das Stickoxydul ist eine endotherme Verbindung und zerfällt unter der Einwirkung elektrischer Funken oder beim Leiten durch ein auf Rotglut erhitztes Rohr unter Wärmeentwicklung:



Mit Wasser vereinigt sich das Stickoxydul nur zu einem unbeständigen Hydrat  $\text{N}_2\text{O} + 6 \text{H}_2\text{O}$ ; alkoholisches und wässriges Alkali, selbst Natronkalk bei  $300^\circ$  sind ohne Einwirkung. Erst bei Rotglut wirkt Ätzkali ein unter Bildung von Kaliumnitrit und Ammoniak. Katalytisch, z. B. durch Nickel, aktivierter Wasserstoff reduziert glatt zu Stickstoff und Wasser ohne Bildung von Ammoniak oder Hydrazin.

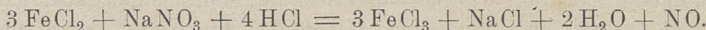
Zur qualitativen Unterscheidung vom Sauerstoff oder vom Stickoxyd dient der Nachweis, daß das Gas sich weder mit Stickoxyd noch mit Sauerstoff verbindet, während diese untereinander rotbraunes Stickdioxyd,  $\text{NO}_2$ , bilden.

Bis vor kurzem deutete man die Struktur des Stickoxyduls entsprechend einer ringförmigen Anordnung der Atome:  $\text{N} \text{---} \text{O} \text{---} \text{N}$ . Neuerdings zieht man die Formel  $\text{N} \equiv \text{N} = \text{O}$  vor, wegen der nahen Beziehungen zur Stickstoffwasserstoffsäure (s. dort).

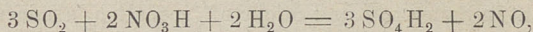
### Stickoxyd, NO,

Siedepunkt  $-153,6^\circ$ , Schmelzpunkt  $-167^\circ$ , kritische Temperatur  $-93,5^\circ$ , kritischer Druck 71,2 Atmosphären.

Im Laboratorium stellt man dieses Stickoxyd am einfachsten dar aus Kupferspänen und Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 im Kippschen Apparat und leitet das im wesentlichen nach der Gleichung  $3 \text{Cu} + 8 \text{NO}_3\text{H} = 3 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NO}$  entwickelte Gas durch Wasser und verdünnte Kalilauge; oder man kocht Salpeter mit Eisenchlorür und 20 proz. Salzsäure:

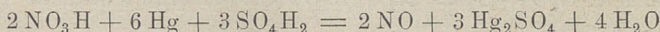


Auch beim Einleiten von Schwefeldioxyd in warme verdünnte Salpetersäure vom spez. Gew. 1,15 entsteht Stickoxyd:



desgleichen beim Eintröpfeln einer Lösung von Ferrocyankalium und Natriumnitrit in verdünnte Essigsäure.

Völlig reines Stickoxyd entsteht beim Schütteln einer Lösung von Salpetersäure, salpetriger Säure, deren Salzen oder Estern in konzentrierter Schwefelsäure mit Quecksilber. Dieses wird dabei zu Mercuro-sulfat,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , oxydiert und reduziert die höheren Stickoxyde oder ihre Verbindungen quantitativ zu Stickoxyd, NO. Auf Grund dieser Reaktion:

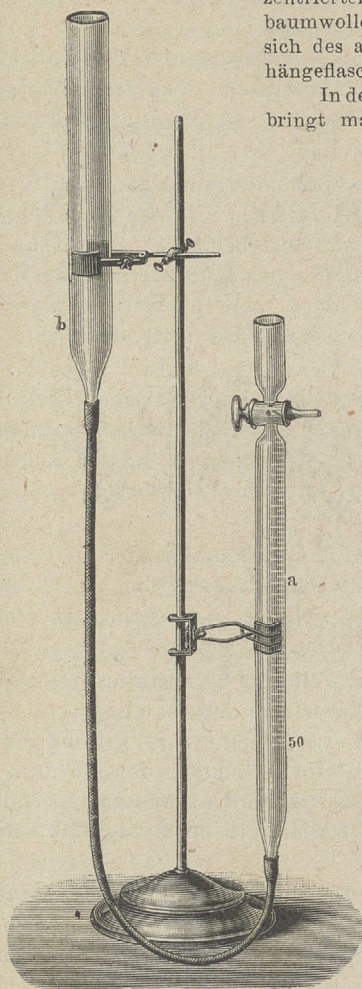


bestimmt man den Gehalt von Salpetersäure usw. nach dem von Lunge angegebenen Verfahren am einfachsten in dem Nitrometer (Fig. 43), in-



dem man erst konzentrierte Schwefelsäure durch den Hahntrichter und dann die betreffende Lösung in konzentrierter Schwefelsäure über das Quecksilber einfüllt und schließlich durch Schütteln den Umsatz bewirkt.

Fig. 43.

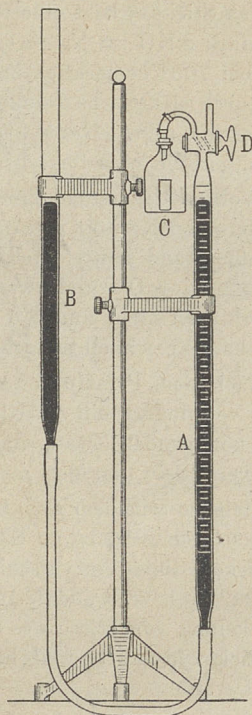


Langes Nitrometer zur Salpeterbestimmung.

Wenn sich die Substanz nicht in der konzentrierten Schwefelsäure auflöst, wie z. B. Schießbaumwolle oder Gelatinedynamit, so bedient man sich des anderen Apparates (Fig. 44) mit einer Anhängflasche *C*.

In dem mit Stickstoff gefüllten doppelten Gefäß *C* bringt man zu innerst im kleinen, am Boden an-

Fig. 44.

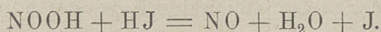


geschmolzenen Gefäßchen Quecksilber unter, dann außen die Mischung von Schießbaumwolle oder dergleichen mit konzentrierter Schwefelsäure. Im Rohre *A* befindet sich über Quecksilber gleichfalls etwas konzentrierte Schwefelsäure.

Wenn das Niveau konstant geworden ist, neigt man Gefäß *C* so, daß das Quecksilber aus dem innersten Gefäßchen zur äußeren Mischung ausfließt, schüttelt, erwärmt, läßt endlich abkühlen und mißt die Volumenzunahme. Da 1 Gasmol  $\text{NO} = 30 \text{ g}$  bei  $0^\circ$  und 760 mm Druck 22,4 Liter Raum einnimmt und jedes Mol  $\text{NO}$  aus einem Mol  $\text{NO}_3\text{H}$  bzw. einer  $\text{NO}_3$ -Gruppe stammt, erfährt man so aus der Volumenzunahme die Menge der Salpetersäure in dem Pulver.



Absolut reines Stickoxyd erhält man durch Zutropfen von 50 proz. Schwefelsäure zu einer Mischung von Kaliumjodid und Natriumnitrit:



Das Stickoxyd ist ein farbloses Gas, dessen Dichte zu dem Molekulargewicht von rund 30 führt, entsprechend der Formel NO. 1 Vol. Wasser löst bei 0° nur 0,074, bei 10° 0,057, bei 20° 0,047 Vol. Stickoxyd auf. In gesättigter Kochsalzlösung sowie in 30 proz. Kalilauge ist das Gas zunächst nicht merklich löslich, wird aber im Laufe mehrerer Tage zersetzt.

Das Stickoxyd ist eine endotherme Verbindung und kann nach der Gleichung:  $2\text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}_2 + 43,2 \text{ Cal.}$  zerfallen. Dieser Zerfall beginnt bei 700° bemerklich zu werden, verläuft bei 1600° schnell und wird durch elektrische Funken oder durch einen glühenden Eisendraht sehr beschleunigt. Berthelot konnte durch eine detonierende Knallquecksilberpille eine fortschreitende Verpuffung des Gases erreichen.

Weitere Untersuchungen von Muthmann und Hofer, sowie insbesondere von Nernst ergaben, daß bei hohen Temperaturen ein Gleichgewichtszustand sich einstellt, entsprechend der umkehrbaren Reaktion  $2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}_2$ , und zwar wird dieses Gleichgewicht bei sehr hohen Temperaturen nicht nur von der linken, sondern auch von der rechten Seite aus sehr schnell erreicht.

Nach dem Prinzip von d'Alembert, Gauß und später Le Chatelier vermindert ein im Gleichgewicht befindliches System einen von außen kommenden Zwang dadurch, daß sich das Gleichgewicht in dem Sinne verschiebt, der den Zwang aufbraucht.

Steigern wir demnach in unserem Falle die Temperatur, so wird sich das Gleichgewicht im Sinne des Wärmeverbrauches, also im Sinne der Stickoxydbildung, verschieben, weil diese Bildung für 1 g-Mol Stickoxyd 21,6 Cal. verbraucht. Umgekehrt wird Abkühlung durch Wärmeentwicklung von seiten des Systems pariert werden, was zum Zerfall von Stickoxyd führt, weil hierbei für 1 g-Mol Stickoxyd 21,6 Cal. entwickelt werden.

In der üblichen eben gegebenen Fassung klingt dieses thermodynamische Prinzip wunderbar, es wird aber selbstverständlich, wenn man sich die Definition des Gleichgewichtsbegriffes vor Augen hält; denn in der Chemie wie in der Mechanik spricht man nur dann von einem wahren stabilen Gleichgewicht, wenn das System eine zwangsweise Verschiebung bis zu einer gewissen Grenze verträgt, ohne die Fähigkeit zu verlieren, nach Aufhebung des Zwanges wieder in die alte Ruhelage zurückzukehren. Ein Zwang, soweit er überhaupt auf das System wirkt, muß demnach von diesem vermindert werden; denn würde er unvermindert bleiben oder noch gesteigert werden, so müßte er schließlich die erträglichen Grenzen überschreiten und damit das Gleichgewicht zerstören.



Solche Systeme, die den angetanen Zwang nicht vermindern, sondern vergrößern, sind nicht im wahren stabilen, sondern im scheinbaren, im labilen Gleichgewicht, wie z. B. das Schießpulver, das die Wärme des aufgefundenen Funkens infolge des hiervon angeregten inneren Vorganges so schnell vermehrt, daß die Verpuffung erfolgt.

Die prozentischen Mengen Stickoxyd, die in einem Gasgemenge von der Zusammensetzung der Luft bei der betreffenden Temperatur im Gleichgewicht vorhanden sind, hat Nernst in folgender Tabelle angegeben:

Absolute Temperatur	Proz. NO		Absolute Temperatur	Proz. NO	
	berechnet	beobachtet		berechnet	beobachtet
1800°	0,34	—	2500°	1,79	—
1811	0,35	0,37	2580	2,04	2,05
2000	0,61	—	2675	2,37	2,23
2033	0,67	0,64	2900	3,20	—
2195	0,98	0,97	3200	4,43	ungefähr 5

Damit sich das Gleichgewicht  $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$  einstellt, sind um so längere Zeiträume erforderlich, je tiefer die Temperatur ist. Nach Ph. A. Guye sind nötig bei

1500°  $1\frac{1}{4}$  Tage,

2100° 5 Sekunden,

2500°  $\frac{1}{100}$  Sekunde,

nach Nernst bei 2900°  $\frac{3,5}{100\,000}$  Sekunde.

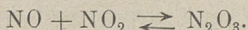
Will man demnach aus der Luft Stickoxyd erhalten, was für die Darstellung von Salpetersäure wichtig ist und später noch näher besprochen werden soll, so muß man die extrem hohen Temperaturen <sup>1)</sup> des Lichtbogens zu Hilfe nehmen und dafür sorgen, daß das stickoxydhaltige Gas möglichst schnell auf etwa 1500° und darunter gebracht wird, damit im Temperaturgefälle möglichst wenig Stickoxyd wieder in Stickstoff und Sauerstoff zerfallen kann.

Als wichtigste Eigenschaft besitzt das Stickoxyd die Fähigkeit, bei Temperaturen unter + 150° C mit dem gasförmigen molekularen Sauerstoff sich zu Stickdioxid, NO<sub>2</sub>, zu verbinden. Läßt man z. B. das farblose Gas aus einem Nitrometer an die Luft entweichen, so treten die charakteristischen rotbraunen Dämpfe von NO<sub>2</sub> auf.

<sup>1)</sup> Neben dieser thermischen Stickoxydbildung kennt man auch eine solche, die entschieden elektrischer Natur ist. So fand F. Ruß, daß bei kalten Entladungen, wie stillen elektrischen Entladungen oder Glimmlicht, in Luft gleichzeitig Ozon und Stickoxyde auftreten. Wahrscheinlich werden in der Strombahn durch das Aufprallen der negativ-elektrischen Elementar-einheiten (der Elektronen) die Gasmoleküle in Atome gespalten bzw. in Gas-ionen übergeführt. Diese, also der aktive Stickstoff und der aktive Sauerstoff, bilden dann Stickoxyd bzw. Ozon. A. Koenig und E. Elöd erhielten aus aktivem Stickstoff (s. bei Stickstoff) und elektrisch aktiviertem Sauerstoff gleichfalls Stickoxyd, und zwar bei niederen Temperaturen.



Nach F. Förster wird das Stickoxyd durch Sauerstoff bei 0° schneller oxydiert als bei 100°. Vermutlich bildet sich ein bei niedrigerer Temperatur begünstigtes Superoxyd <sup>1)</sup>, NO.O<sub>2</sub>, aus dem dann weiterhin NO<sub>2</sub> entsteht: NO.O<sub>2</sub> + NO = 2NO<sub>2</sub>. Zwischen NO und NO<sub>2</sub> besteht, wie auch Le Blanc annimmt, ein Gleichgewicht



Dementsprechend wird aus dem Gas durch Alkalilauge hauptsächlich N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aufgenommen: N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2KOH = 2NO<sub>2</sub>K + H<sub>2</sub>O, während NO<sub>2</sub> viel langsamer mit Laugen reagiert zu NO<sub>2</sub>K + NO<sub>3</sub>K.

Wie auch der Vorgang sich abspielen mag, schließlich gilt bei genügenden Sauerstoffmengen die Gleichung 2NO + O<sub>2</sub> = 2NO<sub>2</sub>, auf die wir nochmals zurückkommen werden.

Von angesäuerter Kaliumpermanganatlösung wird das Stickoxyd glatt zu Salpetersäure oxydiert, desgleichen durch andere starke Oxydationsmittel, wie Chromsäure oder unterchlorige Säure.<sup>1)</sup>

Obwohl das Stickoxyd prozentisch weit mehr Sauerstoff enthält als die Luft und auch mehr als das Stickoxydul, so erlischt doch brennender Schwefel in dem Gas sofort. Bedenkt man hierbei, daß Stickoxyd, falls es oxydierend wirkt, seinen Sauerstoff unter Wärmeentwicklung (für 1 g-Mol NO + 21,6 Cal.) abgibt und dadurch die Verbrennungswärme gegenüber der in freiem Sauerstoff erzielten gesteigert wird, so erkennt man an dem Verlöschen der Schwefelflamme, daß man aus der schließlich frei werdenden Wärmemenge nicht mit Sicherheit den Eintritt einer Reaktion vorhersehen kann. Wenn aber die Reaktion eintritt, was von bis jetzt meist noch rätselhaften Bedingungen abhängt, dann muß natürlich die Wärmeentwicklung sich geltend machen. So verbrennen Kohle, Phosphor oder Magnesium im Stickoxydgas mit glänzender Lichtentwicklung. Bringt man in einen über Kochsalzlösung mit Stickoxyd gefüllten [verschießbaren Glaszylinder einige Tropfen Schwefelkohlenstoff, CS<sub>2</sub>, schüttelt um und hält dann an die Mündung einen brennenden Span, so brennt in dem Zylinder von oben nach unten, mit mäßiger Geschwindigkeit fortschreitend, eine blendend bläulichweiße Flamme, die sehr viel chemisch wirksame violette und ultraviolette Strahlen aussendet.

Salzsaure Zinnchlorürlösung reduziert das Stickoxyd zu Ammoniak und Hydroxylamin (NH<sub>2</sub>OH), Chromosalze reduzieren nach Kohlschütter in neutraler Lösung zu Ammoniak, in saurer zu Hydroxylamin.

Zum Nachweis von Stickoxyd dient außer der Bildung von rotbraunen Stickdioxiddämpfen in Gegenwart von Luft besonders die intensiv braune bis braunviolette Färbung, die das Gas in Eisenvitriollösungen hervorruft.

Hierbei entstehen braune Additionsverbindungen von FeNOSO<sub>4</sub>, die also statt des Ferroions das komplexe Ion, (FeNO)<sup>++</sup>, enthalten. Kristallisiert

<sup>1)</sup> Nach Raschig entsteht in der Tat aus Stickoxyd und flüssigem Sauerstoff ein mattgrünes Superoxyd, NO<sub>3</sub>.



dargestellt wurde ( $\text{FeNO}$ ) $\text{HPO}_4$  (Manchot). Die sehr interessanten Stickoxyd-Schwefel-Eisensalze werden erst unter Eisen besprochen.

In Gegenwart von viel freier Schwefelsäure erscheint die Färbung mehr violett bis amethyst. Hierauf beruht nun der übliche Nachweis von Salpetersäure oder salpetriger Säure. Man mischt die Substanz oder ihre wässrige Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure, läßt erkalten und schichtet dann vorsichtig, ohne durchzumischen, eine ziemlich gesättigte Eisenvitriollösung obenauf. Alsbald erscheint an der Berührungszone der beiden Lösungen ein brauner bis braunvioletter Ring, indem durch die reduzierende Wirkung des Ferrosalzes Stickoxyd gebildet wird, das sich an den noch unveränderten überschüssigen Eisenvitriol anlagert.

Erwärmt man diese Stickoxyd-Ferrosalzlösungen, so entweicht das Stickoxyd, worauf eine der voraus erwähnten Darstellungsmethoden dieses Gases beruht.

Auch Kupfervitriol-, Cuprichlorid-, Cupribromidlösungen nehmen das Stickoxyd im Verhältnis 1 Cu:1 NO zu dunkelvioletten Lösungen auf, und zwar Kupfervitriol in konzentrierter Schwefelsäure, die beiden anderen Salze am besten in absolutem Alkohol gelöst (Kohlschütter).

Von Hämoglobin (dem Blutfarbstoff) wird Stickoxyd absorbiert unter Bildung einer Verbindung, die dieselbe Kristallform und dasselbe Absorptionsspektrum wie das Sauerstoffhämoglobin zeigt.

### Stickstoffsesquioxyd, $\text{N}_2\text{O}_3$ <sup>1)</sup>,

auch Salpetrigsäureanhydrid oder Stickstofftrioxyd genannt,

vom Schmelzpunkt  $-111^\circ$  und dem spezifischen Gewicht 1,456 bei  $-4^\circ$ ,

entsteht, wie vorhin angegeben wurde, als Produkt der Vereinigung von Stickoxyd mit Stickdioxyd.

Zur Darstellung läßt man Salpetersäure vom spez. Gew. 1,35 auf grob gepulverten glasigen Arsenik tropfen und verdichtet die tiefrot-braunen Dämpfe in einer mit Eis und Kochsalz stark gekühlten Vorlage, wobei sich das Sesquioxyd als indigoblaue Flüssigkeit ansammelt.

Diese beginnt schon bei  $-10^\circ$  zu zerfallen und bei  $-2^\circ$  entweicht unter Schäumen Stickoxyd, während Stickdioxyd zurückbleibt; später verdampft auch dieses, und man erhält bei gewöhnlicher Temperatur überwiegend nur ein Gemisch von NO und  $\text{NO}_2$ , das aber trotz dieser Dissoziation sich vielfach so verhält wie die Verbindung  $\text{N}_2\text{O}_3$ , weil sich ein Gleichgewichtszustand:  $\text{N}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NO}_2$  einstellt, in dem zwar bei  $15^\circ$  die rechte Seite schon stark begünstigt ist, aber wegen der viel größeren Reaktionsfähigkeit wird das  $\text{N}_2\text{O}_3$  z. B. von Ätzkali sofort als Nitrit gebunden und nach Maßgabe dieses Verbrauches aus den Komponenten nachgeliefert. So reagiert auch salzsaures Anilin mit dem Gasgemisch glatt nach der Gleichung:

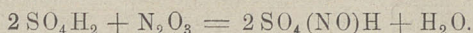


unter Bildung von Diazoniumchlorid.

<sup>1)</sup> Die Bezeichnung Stickstoffsesquioxyd, zu deutsch Anderthalbstickstoffoxyd, drückt aus, daß auf 1 Stickstoffatom  $1\frac{1}{2}$  At. Sauerstoff treffen.

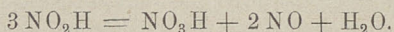


In eiskaltem Wasser löst sich das Sesquioxyd vorübergehend zu einer blauen Flüssigkeit, mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht die Nitrosylschwefelsäure:



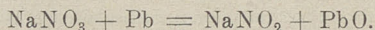
### Salpetrige Säure, $\text{NO}_2\text{H}$ ,

wäre das Hydrat vom Stickstoffs sesquioxyd, ist aber im freien Zustande nicht bekannt, weil sie bei Ausschluß von Wasser in das blaue Anhydrid Stickstoffs sesquioxyd übergeht. Auch ihre Lösungen in Wasser sind nur in stark verdünntem Zustande und in der Kälte einigermaßen beständig, zerfallen aber schon bei gewöhnlicher Temperatur bald in Stickoxyd und Salpetersäure:



Wohl aber kennt man die Salze dieser Säure, die Nitrite, z. B.  $\text{NaNO}_2$ , aus deren Lösung beim Ansäuern mit stärkeren Säuren die salpetrige Säure vorübergehend frei wird und so als äußerst reaktionsfähige Substanz zu den mannigfaltigsten Umsetzungen dient.

Die Nitrite der Alkalien stellt man aus den Nitraten durch Schmelzen mit gelinden Reduktionsmitteln, wie z. B. mit Bleischwamm, Kupfer oder schwefligsauren Salzen, dar:



Neuerdings wird Natriumnitrit auch direkt aus den Produkten der elektrischen Luftverbrennung (s. später) mittels Natronlauge gewonnen, wie denn nach dem Vorhergehenden Stickoxyd beim Zusammenreffen mit Luft und Alkali Nitrit bildet.

In der Luft und in den atmosphärischen Niederschlägen finden sich kleine Mengen Ammoniumnitrit neben Ammoniumnitrat, die wohl unter dem Einfluß elektrischer Entladungen entstanden sind. Auch im Erdboden und in den Grund- und Brunnenwässern kommen öfters Nitrite vor, weil durch teils pathogene, teils unschädliche Mikroorganismen das Ammoniak der organischen Stoffe zu Nitriten oxydiert wird. Sehr kleine Mengen von Nitriten darf man zu den normalen Bestandteilen des Trinkwassers rechnen, wogegen das Vorkommen größerer Mengen zu dem Schlusse berechtigt, daß Verunreinigung durch Fäulnisvorgänge vorliegt. Zumal der Cholerabazillus verwandelt Nitrate in Nitrite, weshalb der Nachweis von Nitriten aus hygienischen Gründen besondere Bedeutung hat.

Ferner entstehen Nitrite bei der Oxydation von Ammoniak mittels Wasserstoffperoxyd, sowie durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Kupfermetall oder auch durch die direkte Oxydationswirkung von in Ammoniakwasser gelöstem Kupferoxyd. Besonders ergiebig läßt sich Ammoniak bei Gegenwart von Kupferoxyd elektrolytisch an der Anode oxydieren, wenn man der Flüssigkeit reichlich Alkali zusetzt; anderenfalls entsteht Nitrat.

Da Kaliumnitrit und Natriumnitrit sich nur schwierig in reinem Zustande darstellen lassen und zudem an der Luft Feuchtigkeit aufnehmen, wählt man bisweilen das gut kristallisierbare, schwer lösliche Silbernitrit,  $\text{AgNO}_2$ , wenn man mittels Säure, in diesem Falle am besten verdünnter Salzsäure, scharf bestimmte Mengen salpetriger Säure in wässriger Lösung frei machen will.



In der, wie oben schon besprochen wurde, nur vorübergehend existenzfähigen Lösung wirkt die salpetrige Säure als mittelstarke Säure von schwachem, an Essigsäure erinnerndem Geruch. Mit Alkohol bildet sie auffallend leicht und schnell noch in großen Verdünnungen den fruchtartig riechenden Ester  $\text{NO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Äthylnitrit genannt, woraus Baeyer und Villiger schließen, daß der salpetrigen Säure nicht die sonst meist bevorzugte Struktur  $\text{O}=\text{N}-\text{OH}$  zukommt, sondern die vom fünfwertigen Stickstoff abgeleitete  $\text{O}=\text{N}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ , die

mit Wasser das Hydrat  $\text{O}=\text{N}\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ , mit Alkohol das analoge Alkoholat

$\text{O}=\text{N}\begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$  liefert, das dann unter Wasserabspaltung in den erwähnten Ester übergeht.

Nach den Umsetzungen von Nitriten, zumal von Silbernitrit, mit Äthylschwefelsäure bzw. mit Alkyljodiden reagiert die salpetrige Säure je nach Umständen im Sinne der einen wie der anderen Formel. Man nennt diese besonders in der organischen Chemie häufige Erscheinung Tautomerie.

Wegen ihrer Beziehung zur Salpetersäure wirkt die salpetrige Säure als die sauerstoffärmere Verbindung öfters reduzierend. Sie wird z. B. von Kaliumpermanganat in verdünnt saurer Lösung so glatt zu Nitrat oxydiert, daß man aus dem Permanganatverbrauch auf die vorhandene Menge Nitrit schließen kann; falls keine anderen reduzierenden Stoffe zugegen sind. Auch geschlammtes Bleidioxyd oder Mangandioxyd werden in verdünnt salpetersaurer Lösung auf Zugabe von Nitrit schnell reduziert zu den einfachen Oxyden, die sich als Nitrate in der Säure lösen.

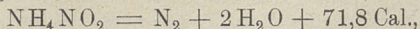
Merkwürdigerweise tritt aber in sehr vielen Fällen die salpetrige Säure als viel wirksameres Oxydationsmittel auf wie die Salpetersäure, obwohl sie doch weniger Sauerstoff enthält als diese. Am besten erklärt man sich diese auch bei den Oxyden und Säuren des Chlors wiederkehrende Tatsache aus dem unfertigen und deshalb labilen Bau der salpetrigen Säure. Sie bietet als ungesättigtes, lückenhaftes Gebilde den anderen Stoffen viel mehr Angriffspunkte als die nach außen vollständig abgeschlossene gesättigte Salpetersäure.

So macht die salpetrige Säure im Unterschied von der Salpetersäure aus angesäuerter Jodkaliumlösung auch bei großer Verdünnung sofort Jod frei:  $\text{NOOH} + \text{HJ} = \text{NO} + \text{J} + \text{H}_2\text{O}$ .

Desgleichen oxydiert sie in essigsaurer Lösung gelbes Blutlaugensalz,  $\text{FeCy}_6\text{K}_4$ , zum roten Ferrisalz,  $\text{FeCy}_6\text{K}_3$ , und bildet mit saurer Ferrosulfatlösung schon in der Kälte und bei starker Verdünnung sofort Ferrisalz und Stickoxyd.

Die für die praktische Bedeutung der salpetrigen Säure ausschlaggebende spezifische Oxydationswirkung äußert sie aber gegen den an Stickstoff gebundenen Wasserstoff.

Den einfachsten Fall dieser Art finden wir beim salpetrigsauren Ammonium. Dieses zerfällt im festen Zustande beim gelinden Erwärmen unter Verpuffung:





und auch in wässriger Lösung geht bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen rasch diese Reaktion vor sich, von der wir schon zur Gewinnung von chemisch reinem Stickstoff Gebrauch gemacht haben.

Der gasförmige Stickstoff geht demnach aus dem salpetrigsauren Ammonium durch Wasserabspaltung und gegenseitige Bindung zweier Stickstoffatome hervor, er ist das Nitril der salpetrigen Säure, wenn man diese für den dreifach an ein Atom gebundenen Stickstoff auch sonst übliche Bezeichnung beibehält. Diese Verbindung  $\text{N}\equiv\text{N}$  ist die stabilste Form, in der die Stickstoffatome überhaupt gebunden sein können. Sie kann, wie die Wärmetönung von 71,8 Cal. zeigt, nur unter sehr hohem Energieaufwand zur Wasseraufnahme gezwungen, d. h. hydrolysiert werden.

Bei dieser Auffassung des sogenannten 'freien, in Wirklichkeit aber auf das festeste, nämlich an seinesgleichen gebundenen Stickstoffs werden uns die großen Schwierigkeiten verständlich, die der elementare gasförmige Stickstoff der Überführung in andere Verbindungen entgegenstellt, und wir werden auch begreifen, warum die komplizierteren Stickstoffverbindungen öfters mit großer Gewalt unter Bildung des Stickstoffmoleküls zerfallen.

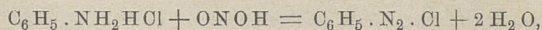
Noch leichter als das Ammoniumnitrit zerfällt das Harnstoffnitrit in Stickstoff, Wasser und Kohlensäure:



weshalb man zur Beseitigung von salpetriger Säure für präparative und analytische Zwecke Harnstoff zusetzt und schwach ansäuert. Will man nämlich Nitrate neben Nitriten nachweisen, so muß man diese letzteren zunächst in der eben angegebenen Weise beseitigen, weil die salpetrige Säure mit Eisenvitriolschwefelsäure, Diphenylamin- oder Brucinschwefelsäure dieselben Reaktionen gibt wie die Salpetersäure.

Zum spezifischen Nachweis der salpetrigen Säure dient ihr Verhalten gegen die an Benzolkohlenwasserstoffreste gebundene Amidogruppe, z. B. gegen Anilinsalze.

In diesen, wie etwa im salzsauren Anilin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ , ist die völlige Oxydation des Ammoniakrestes durch die teilweise Bindung an Kohlenstoff behindert, und so erstreckt sich die Einwirkung der salpetrigen Säure zunächst nur auf die Bildung der größtmöglichen Wassermenge:



wobei ein Stickstoffskelett  $-\text{N}_2-$  entsteht, dem man die Struktur  $-\text{N}=\text{N}-$

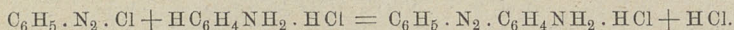
oder  $-\text{N}-$   $\begin{smallmatrix} \text{N} \\ ||| \end{smallmatrix}$  zuschreibt. Man nennt diese zwei miteinander verketteten Stickstoffatome die Diazogruppe. Da sie dem Stickstoffmolekül  $\text{N}\equiv\text{N}$  selbst schon sehr nahe steht, geht sie leicht unter bedeutender Energieentwicklung in dieses über. Deshalb tragen diese Diazoverbindungen sämtlich explosiven Charakter.

Trifft nun solch ein Diazosalz oder, wie man unter Zugrundelegung der

auch in Betracht kommenden Struktur  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ ||| \end{smallmatrix} -\text{Cl}$  besser sagt, solch ein Diazoniumsalz auf ein zweites Molekül salzsaures Anilin oder das damit ver-



wandte Naphtylamin, so tritt in saurer Lösung eine Verkettung ein unter Bildung einer Azoverbindung, z. B.



Dieses Produkt, salzsaures Amidoazobenzol genannt, ist intensiv gelbrot gefärbt und stellt den einfachsten Vertreter der außerordentlich großen Klasse künstlicher Farbstoffe vor, nämlich der Azofarbstoffe.

Unter diesen sind sehr viele für den Nachweis der salpetrigen Säure geeignet; meist verwendet man hierzu eine 10proz. essigsäure Lösung von 1 Proz. Sulfanilsäure mit 1 Proz.  $\alpha$ -Naphtylaminsalz, die unter dem Namen Langes Reagens bekannt ist.

Gibt man in einem großen Becherglas zu 1 Liter Wasser einen Tropfen einer 1proz. Natriumnitritlösung und dann 5 ccm von Langes Reagens, so tritt bald eine sehr schön blaurote Färbung auf.

Noch empfindlicher ist der Nachweis mittels Erdmanns Reagens:

Man bringt zu der auf Nitrit zu prüfenden Lösung etwas salzsauren p-Amidobenzoesäureester und dann nach einigen Minuten 1,8-Amidonaphtol-4,6-disulfosäure hinzu. Bei Anwesenheit von Nitrit entsteht eine leuchtend bordeauxrote Färbung, die so stark ist, daß man 0,01 g bis 1 g Nitrit im Kubikmeter Wasser nicht nur mit Sicherheit erkennen, sondern aus der Intensität der Färbung auch kolorimetrisch bestimmen kann.

Die Bedeutung der Nitrite, insonderheit des Natriumnitrits, für die Industrie der Teerfarben erhellt aus dem Hinweis, daß die deutschen Farbenfabriken 1912 gegen 10 000 t dieses Salzes zur Herstellung von Azofarbstoffen verbrauchten.

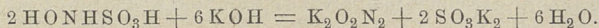
### Untersalpetrige Säure, $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$ ,

entsteht aus dem später zu besprechenden Hydroxylamin,  $\text{NH}_2\text{OH}$ , durch Einwirkung von salpetriger Säure:



wie auch durch Oxydation von Hydroxylamin mit Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxyd, aber stets mit unbefriedigender Ausbeute.

Besser eignet sich die Hydroxylaminsulfosäure,  $\text{HO} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$  (s. unter Schwefel), die durch Alkalien glatt in das Alkalisalz der untersalpetrigen Säure und schwefligsaures Salz gespalten wird:



Am zweckmäßigsten reduziert man eine 3- bis 5proz. Natriumnitritlösung in Gegenwart von 5 Proz. Ätznatron mit etwas weniger als der berechneten Menge flüssigem Natriumamalgam unter Kühlung und anhaltendem Durchschütteln. Von Zeit zu Zeit setzt man etwas Eis zur Flüssigkeit und fährt mit dem Schütteln so lange fort, bis das Natriumamalgam verbraucht ist, was man am Aufhören der Gasentwicklung erkennt. Dann neutralisiert man die Flüssigkeit nahezu mit verdünnter Salpetersäure, gibt so lange Silbernitratlösung hinzu, als noch Fällung eintritt, dekantiert diese mit Wasser, löst sie danach in eiskalter 5proz. Salpetersäure und läßt das Filtrat in überschüssige 5proz. Natriumacetatlösung einlaufen.

Hierbei fällt das in Wasser unlösliche, schön gelbe Silbersalz,  $\text{N}_2\text{O}_2\text{Ag}_2$ , fast rein aus. Man nennt dieses wie die anderen Salze Hyponitrite.

Die aus dem Silbersalz mit verdünnter Salzsäure frei gemachte untersalpetrige Säure zeigt nach der Gefrierpunktniedrigung das der Formel  $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$  entsprechende Molekulargewicht. Sie ist nach Hantzsch und Sauer eine sehr schwache Säure, die durch 1 Mol Alkali, entsprechend dem Salz  $\text{N}_2\text{O}_2\text{KH}$ , neutralisiert wird. Die wässrigen Lösungen zerfallen schon



in der Kälte allmählich, schnell beim Erhitzen, zumal in Gegenwart anderer Säuren, fast ausschließlich unter Bildung von Stickoxydul und Wasser.

Diese Reaktion  $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  ist nicht umkehrbar, denn es ist bis jetzt unter keiner Bedingung gelungen, aus dem Stickoxydul die Säure oder ihre Salze herzustellen.

Der Äthylester der untersalpetrigen Säure,  $\text{N}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , wurde von Zorn dargestellt, der schön kristallisierte Benzylester,  $\text{N}_2\text{O}_2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , von Hantzsch und Kaufmann näher untersucht und das Molekulargewicht entsprechend dieser Formel bestimmt.

Die reine, wasserfreie, untersalpetrige Säure wurde von den zuletzt genannten Forschern durch Umsetzung des Silbersalzes mit Chlorwasserstoff-Äther in Form weißer Kristallblättchen erhalten. Diese verpuffen heftig beim Reiben mit einem Glasstab, in Berührung mit Alkalien oder Säuren, zuweilen auch ohne äußere Veranlassung.

Die Struktur der untersalpetrigen Säure wird im Sinne der Formel  $\text{HON}=\text{NOH}$  gedeutet. Sie enthält demnach die Azogruppe  $-\text{N}=\text{N}-$  (s. weiter oben) an zwei Hydroxyle gebunden.

Dieselbe Molekularformel wie der untersalpetrigen Säure, aber ein wesentlich verschiedenes Verhalten kommt dem Nitramid von J. Thiele zu.

Dieses wurde aus dem Nitrourethan,  $\text{NO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , durch Überführung in das Kaliumsalz der Nitrocarbaminsäure,  $\text{NO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{K}$ , und Spaltung des letzteren mittels eiskalter Schwefelsäure dargestellt. Es kristallisiert in weißen, glänzenden Kristallen, die unter Zersetzung bei 72 bis 75° schmelzen, bei raschem Erhitzen verpuffen und sich in Wasser, Alkohol, Äther leicht lösen. Die wässrige Lösung reagiert schwach sauer, zersetzt sich nur langsam, entwickelt aber auf Zusatz von Alkalien oder auch nur schwach alkalisch reagierenden Stoffen augenblicklich Stickoxydul. Nur aus saurer Lösung konnte bei 0° das sehr unbeständige Mercurisalz,  $\text{N}_2\text{O}_2\text{Hg}$ , gefällt werden.

Die Struktur des Nitramids dürfte der Formel  $\text{O}_2\text{N}-\text{NH}_2$  entsprechen, es ist das Amid der Salpetersäure oder vielleicht deren Imid,  $\text{HN}=\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ . Dagegen bevorzugt Hantzsch eine der untersalpetrigen Säure entsprechende Formel  $\text{HON}=\text{NOH}$  und führt den Unterschied der beiden Stoffe auf verschiedene räumliche Anordnung der Atome zurück.

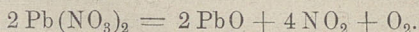
Die uns hier begegnende Erscheinung, daß zwei dem Verhalten nach verschiedenen Stoffen, wie untersalpetriger Säure und Nitramid, dieselbe Molekularformel zukommt, bezeichnet man als Isomerie und solche Stoffe als isomere.

### Stickstoffdioxid, $\text{NO}_2$ ,

Schmelzpunkt  $-9^\circ$ , Siedepunkt 22 bis 23°, spezifisches Gewicht bei  $-5^\circ = 1,504$ , bei  $0^\circ = 1,493$ ,

entsteht, wie schon beim Stickoxyd angegeben wurde, aus diesem durch Vereinigung mit Sauerstoffgas:  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ , wie auch aus dem Sesquioxid,  $\text{N}_2\text{O}_3$ , beim Einleiten von Sauerstoff.

Zur Darstellung erhitzt man Bleinitrat in einer Retorte und fängt die Dämpfe in einer mit Eis und Kochsalz gekühlten Vorlage auf:



Das Stickstoffdioxid ist bei etwas erhöhter Temperatur ein rotbraunes Gas, welches das Licht in höchst eigentümlicher Weise absorbiert. Zerlegt man nämlich das durch eine dünne Schicht gegangene Tageslicht mit dem Spektralapparat, so sieht man eine große Zahl schwarzer



Linien, die, regelmäßig zu Bändern gruppiert, das Regenbogenbild durchsetzen, und zwar vom Rotgelb an mit gegen das violette Ende zunehmender Häufigkeit. Ein solches Spektrum nennt man ein Bänder- oder Bandenspektrum. Die größte Intensität dieser Lichtabsorption beobachtet man bei  $+100^{\circ}$  bis  $+150^{\circ}$ , beim Abkühlen wird der Dampf heller, bei  $22^{\circ}$  verdichtet sich dieser unter Atmosphärendruck zu einer rotbraunen Flüssigkeit, die bei  $+15^{\circ}$  gelblichrot, bei  $+10^{\circ}$  gelb erscheint und bei  $-9^{\circ}$  farblose Kristalle bildet.

Wie aus der mit sinkender Temperatur schnell zunehmenden Dampfdichte hervorgeht, beruht diese Änderung der Farbenintensität auf der Bildung von Doppelmolekülen  $N_2O_4$ , derentwegen man dieses Oxyd auch Stickstofftetroxyd nennt.

In den Kristallen wie auch in der Flüssigkeit unterhalb  $0^{\circ}$  sind nur diese farblosen  $N_2O_4$ -Moleküle vorhanden, die bei höherer Temperatur fortschreitend in die tiefrotbraun gefärbten einfachen Moleküle  $NO_2$  zerfallen. Der nach der Gleichung  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$  sich einstellende Gleichgewichtszustand verschiebt sich mit steigender Temperatur nach der rechten Seite, so daß bei  $+64^{\circ}$  die Hälfte als  $N_2O_4$ , die Hälfte als  $NO_2$  vorhanden ist und bei  $+150^{\circ}$  der Zerfall in  $NO_2$ -Moleküle praktisch vollständig geworden ist, wenn der Druck einer Atmosphäre entspricht. Weil diese Spaltung eine Vergrößerung des Volumens bewirkt, muß sie mit zunehmendem Druck abnehmen.

Oberhalb  $150^{\circ}$  beginnt die Spaltung des Stickstoffdioxyds in Stickoxyd und Sauerstoff, die bei  $620^{\circ}$  vollständig ist.

Aus der Bildungswärme von  $NO = -21,6$  Cal. und des gasförmigen  $NO_2 = -8,1$  Cal. folgt für diesen Zerfall:  $2NO_2 = 2NO + O_2$  die negative Wärmetönung  $= -27$  Cal., die für den umgekehrten Prozeß, nämlich die Vereinigung von Sauerstoff und Stickoxyd zu Stickstoffdioxyd, als positive Bildungswärme anzusetzen ist.

Man muß deshalb die für die Darstellung der Salpetersäure aus Stickoxyd und Luft zunächst erforderliche Bildung von Stickdioxyd durch starken Wärmeentzug begünstigen.

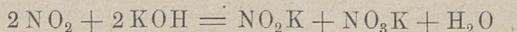
Das Stickstoffdioxyd ist, wie zu erwarten, ein sehr kräftiges Oxydationsmittel, entzündet z. B. Kalium mit roter Flamme, verbrennt Wasserstoff beim Überleiten über Platin und wird hierbei bis zu Ammoniak reduziert. Auch Kohle, Schwefel, Phosphor können darin lebhaft verbrennen. Ein Gemisch von Stickstoffdioxyd mit Schwefelkohlenstoff explodiert nach geeigneter Zündung äußerst heftig und wurde auch versuchsweise als Sprengstoff verwendet. Die im Vergleich mit reiner Salpetersäure gesteigerte Oxydationswirkung der roten rauchenden Salpetersäure beruht auf der Gegenwart dieses Stickdioxyds.

Während Zink, Blei und Quecksilber vom flüssigen Stickstofftetroxyd unter Stickoxydentwicklung in Nitrate verwandelt werden, addieren metallisches Kupfer, Nickel und Kobalt das Oxyd unter Bildung von Nitrometallen:  $Cu_2NO_2$ ,  $Ni_4NO_2$ ,  $Co_2NO_2$ , die beim Erwärmen in



die Komponenten gespalten werden und mit Wasser in Nitrite und Stickoxyd zerfallen.

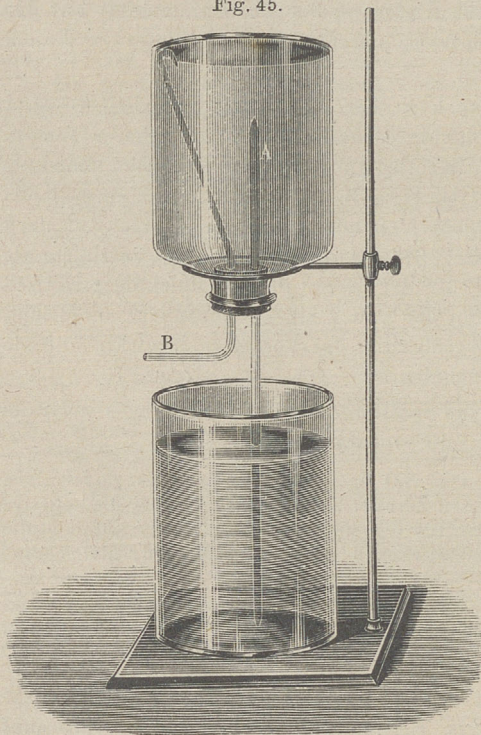
Alkalihydroxyde, wie Ätzkali, bilden mit dem Stickdioxyd Nitrit und Nitrat im wesentlichen nach der Gleichung:



unter geringer gleichzeitiger Stickoxydentwicklung.

Weil das Dioxyd in Berührung mit Wasserdampf saure Reaktion annimmt, hat man dafür auch den Namen Untersalpetersäure auf-

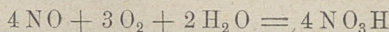
Fig. 45.



gebracht, aber mit Unrecht; denn das Stickdioxyd ist an sich keine Säure und bildet auch mit dem Wasser kein entsprechendes Hydrat, sondern Stickoxyd und Salpetersäure.

Fügt man zu den Kristallen von  $\text{N}_2\text{O}_4$  bei  $-20^\circ$  wenig Wasser, so tritt tiefgrüne Färbung auf und es bilden sich zwei Schichten, eine obere schwachgrüne, die im wesentlichen aus Salpetersäure besteht, und eine tiefgrüne untere, die bei etwas mehr Wasser tiefblau wird und in Stickstoffsessquioxyd,  $\text{N}_2\text{O}_3$ , übergeht. Durch reichlichen Wasserzusatz geht dieses Oxyd in salpetrige Säure über, die bald in Salpetersäure und Stickoxyd zerfällt, wie wir bereits gesehen haben.

Im Endeffekt wird demnach das Stickdioxyd mit warmem Wasser nach der Gleichung  $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NO}_3\text{H} + \text{NO}$  gespalten, und weil das Stickoxyd mit gasförmigem Sauerstoff wieder das Dioxyd bildet, gelangt man, vom Stickoxyd ausgehend, in Gegenwart von Wasser und Luft schließlich zur Salpetersäure, was sich durch die summarische Endgleichung:



ausdrücken läßt.

Hierauf beruht die technische Darstellung der Salpetersäure nach den neuen Verfahren der Luftverbrennung oder der Ammoniakverbrennung.



Um im Laboratorium diese Bildung von Salpetersäure aus Stickoxyd zu zeigen, füllt man einen Glaszylinder über Wasser mit Stickoxyd, verschließt die Öffnung mit einer Glasplatte und stellt den Zylinder über einen zweiten gleich großen, der etwas Wasser enthält und mit Sauerstoff gefüllt ist, so daß die Glasplatte zwischen den beiden Öffnungen liegt. Zieht man diese trennende Glasplatte fort und läßt die beiden Öffnungen möglichst dicht aufeinander sitzen, so bilden die beiden Gase zunächst tiefrotbraunes Stickdioxyd, das nach einiger Zeit verschwindet, während das Wasser in Salpetersäure übergegangen ist.

Die Lebhaftigkeit dieses Vorganges läßt sich in demselben Apparat zeigen, der schon zur Vorführung der Löslichkeit von Ammoniak in Wasser diente. Man füllt den oberen Zylinder feucht mit Stickoxydgas, den unteren mit durch Lackmus blaufärbtem Wasser und läßt durch *B* langsam Sauerstoff eintreten. Die sofort auftretenden rotbraunen Dämpfe von  $\text{NO}_2$  werden von der Feuchtigkeit aufgenommen, wodurch der Druck im oberen Zylinder sinkt. Dementsprechend steigt Wasser durch *A* nach oben, und zwar bei richtiger Regulierung der Sauerstoffzufuhr so schnell, daß, ähnlich wie bei der Ammoniakabsorption, aus der Öffnung von *A* ein Springbrunnen hervortritt. Dabei färbt sich das Wasser rot und füllt schließlich das ganze obere Gefäß aus, wenn nicht mehr Sauerstoff zugelassen wurde, als obige Gleichung erfordert.

**Darstellung der Salpetersäure aus Luft oder Ammoniak.** Schon zu Ende des 18. Jahrhunderts hat Cavendish gefunden, daß bei längerem Durchschlagen elektrischer Funken durch Luft über Kalilauge Salpeter entsteht, und man hat später diese Beobachtung zu einer Bestimmungsmethode des Stickstoffs ausgearbeitet, indem man durch diesen, mit dem dreifachen Volumen Sauerstoff gemischt, über Ätzkali so lange Funken überschlagen ließ, bis das Volumen sich nicht mehr änderte. Aus der Volumenverminderung erfuhr man nach Abzug des Sauerstoffs die Menge des Stickstoffs; oder besser gesagt, man überzeugte sich auf diese Weise davon, daß der betreffende Gasrest aus Stickstoff bestand.

Crookes, F. v. Lepel und Lord Rayleigh untersuchten in den neunziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts diesen Vorgang näher im Hinblick auf die Möglichkeit der Darstellung von Salpetersäure. Weitere Versuche von Muthmann und Hofer, Dougall und Howley ergaben mit Bestimmtheit, daß hierfür im wesentlichen nur die von der Entladung erzeugte Wärme in Betracht kommt und nicht die Art der Entladung, weshalb man in der Folge allgemein den Hochspannungslichtbogen anwandte.

Nach der schon beim Stickoxyd erörterten Reaktion zwischen Stickstoff und Sauerstoff entsteht zunächst nur Stickoxyd, und zwar in einer mit der Temperatur steigenden Ausbeute und Geschwindigkeit. Nimmt man als Temperatur des Lichtbogens  $4200^\circ$  (absolut) an, so führt das dort besprochene Gleichgewicht zu etwa 10 Proz. Stickoxyd. Dieses



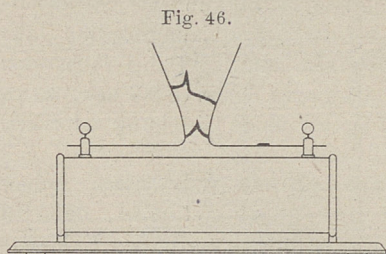
zerfällt aber beim Abkühlen im Temperaturbereich abwärts bis  $2000^{\circ}$  so schnell in Stickstoff und Sauerstoff, daß nach fünf Sekunden bei  $2100^{\circ}$  nur noch 0,8 Vol.-Proz. Stickoxyd verbleiben.

Es ist deshalb nötig, das Gas aus der hohen Temperaturzone möglichst schnell so weit abzukühlen, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des Stickoxyds nicht mehr bemerkbar ist. Bei  $1500^{\circ}$  ist diese, wie die frühere Tabelle zeigt, so gering, daß sie zunächst nicht mehr in Betracht kommt. Praktisch erreicht man aber eine so schnelle Abkühlung nicht, es findet vielmehr ein bedeutender Verlust an Stickoxyd statt, und wenn auch von Haber mit einem Gleichstrom von 0,27 Amp. bei 1400 Volt das Gleichgewicht bis auf 8 Proz. NO gebracht wurde, erzielt man schließlich in den besten Anlagen nach dem Abkühlen nur 2,5 Proz. NO.

Um bei möglichst großen Gasmassen tunlichst alle Gasteilchen durch den Lichtbogen treiben zu können, läßt man diesen als beweglichen Lichtbogen durch das strömende Gas laufen oder man zieht ihn zu einem

langen Band aus oder verbreitert ihn zu einer ausgedehnten Fläche.

Hierfür dient zunächst der Ofen mit wanderndem Lichtbogen von Siemens & Halske, dessen Prinzip man am besten mit Hilfe der Hörner Elektroden (Fig. 46) veranschaulicht, die technisch im Lichtbogen von Pauling zur Geltung kommen.



Wandernder Lichtbogen an Hörner-  
elektroden.

Hierbei verwendet man einen größeren Funkeninduktor, der von

der Lichtleitung mit Wehneltunterbrecher betrieben wird, und bringt an den Austrittsstellen des Induktionsstromes zwei etwa 2 mm starke Kupferdrähte an, die, wie aus der Zeichnung hervorgeht, hörnerartig nach oben ausgebogen sind.

Man beobachtet dann, daß die Entladung an den am nächsten zueinander stehenden unteren Enden der Drähte in Gestalt einer nach oben ausgezogenen, an der Spitze gelblichen Flamme auftritt, die, nach oben wandernd, sich seitlich ausbreitet, dann abreißt, während von unten eine neue Flamme nachrückt. So durchlaufen in ziemlich rascher Folge die Entladungen die zwischen den Drähten befindliche Luftschicht, und man nimmt sehr bald den Geruch von Stickdioxid wahr.

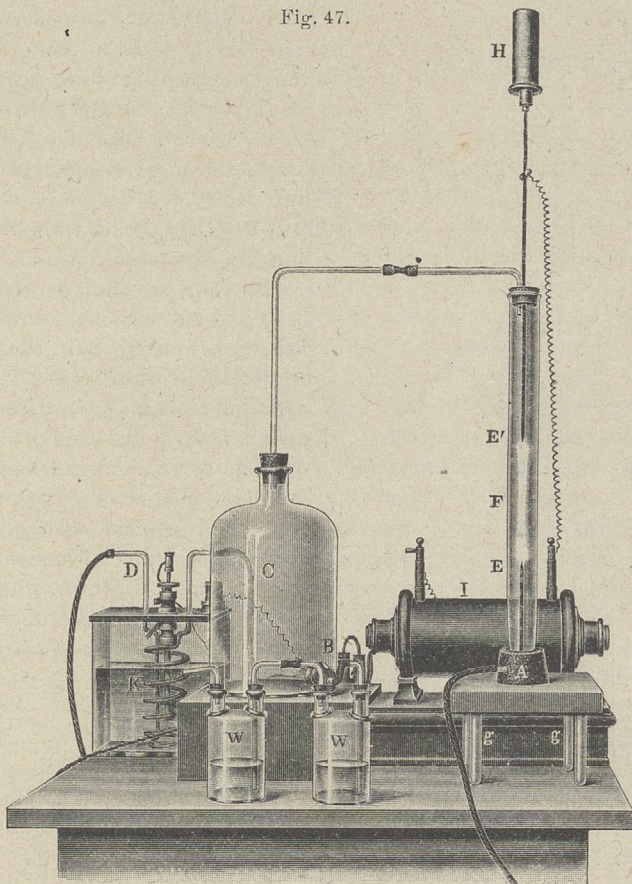
Um den Lichtbogen zu einem spiralförmigen Band auszuziehen, läßt man im Ofen von Schönherr die Luft am unteren Ende eines vertikalen Rohres tangential eintreten, so daß der Luftstrom um die Achse des Rohres spiralförmig kreisend nach oben läuft.

Hierzu kann man im Laboratorium die folgende Anordnung (Fig. 47) verwenden: In der 5 bis 6 cm weiten und 1 m langen Glasröhre *F* tritt bei *A* durch ein tangential eingeführtes Rohr der Luftstrom ein, geht



durch die leere Flasche *C* und weiterhin durch die mit Wasser gefüllten Vorlagen *W*. Zur Erzeugung des hochgespannten Stromes verbindet man den Wehneltunterbrecher *D* (*K* ist die durch Wasserdurchfluß gekühlte Spiralröhre) mittels Widerstandes mit der 110-Volt-Stromleitung und mit dem Transformator *J*<sup>1)</sup>. Zunächst bringt man die

Fig. 47.



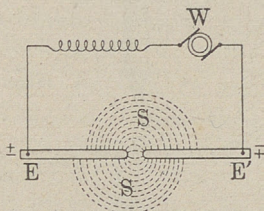
Elektroden aus starkem Eisendraht *E*, *E'* einander so nahe, daß der Lichtbogen übergeht, und zieht dann mit dem isolierten Griff *H* den oberen Draht so weit nach oben, als ohne Abreißen des Lichtbogens möglich ist. Dieser nimmt unter der Einwirkung des wirbelnden Luftstromes eine schlängelnde Bewegung an, und bald füllt sich *C* mit rotbraunen Dämpfen. Schließlich weist man in *W* die gebildete Salpetersäure nach.

<sup>1)</sup> Als Transformator kann ein großer Funkeninduktor dienen, dessen Hammer man durch den Wehneltunterbrecher ersetzt hat.



Die flächenartige Ausbreitung der Entladung erreichten Birkeland und Eyde durch kräftige Elektromagnete, welche einen hochgespannten Wechselstrom im rechten Winkel zur Krafrichtung ablenken, und zwar den Phasen des Stromes entsprechend abwechselnd nach oben und unten. Diese Bogen folgen einander so schnell, daß man den Eindruck erhält, als sei die Entladung zu einer

Fig. 48.

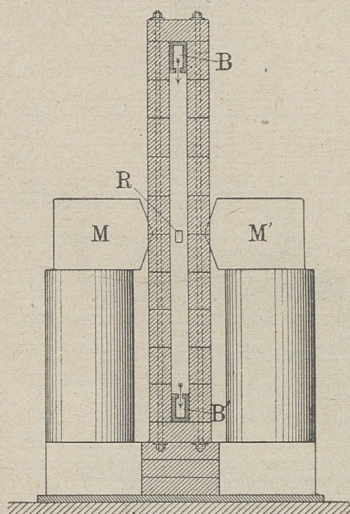


Schematische Darstellung der elektrischen Sonne.

leuchtenden Fläche ausgebreitet, und man nennt deshalb diese Erscheinung eine elektrische Sonne.

Im Ofen von Birkeland, wie er hier abgebildet ist (Fig. 49), durchsetzt diese Sonne bei R den Luftstrom, der aus B eintritt und in B' den Ofen wieder verläßt. M, M' sind die Magnete.

Fig. 49.



Vertikaler Schnitt des Birkelandschen Ofens im rechten Winkel zu den Elektroden.

Die Konzentration der austretenden Gase an Stickoxyd erreicht bei dem Ofen von Birkeland 2 Proz., bei dem Schönherr-Ofen 2,5 Proz., während man mit den Hörner Elektroden meist nur 1,5 Proz. erzielt.

Von der aufgewendeten Stromenergie dienen etwa 3 Proz. zur Bildung von Stickoxyd. Dieses kommt in den geräumigen Kondensationsanlagen mit Luftsauerstoff und Wasser in vielfache Berührung und geht so endlich in Salpetersäure über.

Die Ausbeuten, auf reine Salpetersäure berechnet, betragen nach dem Verfahren der Salpetersäure-Industriegesellschaft (Paulingsche Hörner Elektroden) für 1 Kilowattstunde 60 g, nach dem Verfahren von Birkeland und Eyde 70 g, nach dem Verfahren von Schönherr 75 g. Kühlt man den Lichtbogen, indem man ihn in einem engen Metallrohr bei großer Luftgeschwindigkeit brennen läßt, so kann man nach F. Haber mit Gleichstrom von 3000 bis 6000 Volt bis zu 80 g

Salpetersäure pro Kilowattstunde erreichen. Da bei billigen Wasserkraften, wie sie in Notodden (Norwegen) geboten sind, die Kilowattstunde noch nicht 1 ₤ kostet, erscheint dieses Verfahren auf den ersten Blick hin sehr vorteilhaft; aber leider kann man so nur stark verdünnte Salpetersäure erzeugen, weil infolge der geringen Konzentration der Gase an Stickoxyden große Mengen Luft durch die Absorptionsanlagen ziehen müssen, die deshalb nur bei Anwesenheit von viel Wasser die Dämpfe annähernd vollständig aufzunehmen vermögen. Deshalb stellt man gegenwärtig in Notodden aus der verdünnten Säure den Kalksalpeter dar, der unter dem Namen „Norge-



salpeter“ als Düngemittel verwendet wird. Hiervon kamen 1910 schon 13500 t in den Handel, und nach Fertigstellung der Rjukananlagen ist eine Produktion von 150000 t jährlich zu erwarten.

Die Oxydation von Ammoniak mittels Luft am Platinkontakt liefert, wie schon dort erwähnt wurde, viel konzentrierteres Stickoxyd, weil ja das Ammoniak fast quantitativ in dieses übergeht. Es ist deshalb leichter, aus diesen Gasen eine stärkere Salpetersäure zu gewinnen, als aus den Gasen der elektrischen Luftverbrennung; aber dennoch tritt auch hier eine Schwierigkeit ein, die in der chemischen Natur der wasserhaltigen Salpetersäure begründet ist.

Nach der Untersuchung von F. Foerster und M. Koch erhält man bei gewöhnlicher Temperatur durch Einleiten von Luft mit 1 Proz.  $\text{NO}_2$  in Wasser als höchste Konzentration eine 46proz. Salpetersäure, mit 2 Proz.  $\text{NO}_2$  eine 52proz., mit 5 Proz. eine 56proz. Bei noch höherem Gehalt an Stickdioxyd entsteht eine 69proz. Salpetersäure, dann wird das Stickdioxyd nur noch sehr langsam aufgenommen bis zur Bildung von 78proz. Salpetersäure. Diese kann durch Eintragen von flüssigem Stickdioxyd und Zuleiten von Sauerstoff in fast wasserfreie Säure übergeführt werden.

Mit den verdünnteren Gasen aus dem Schönherrschen Ofen erzielt man meist nur eine 30proz., mit den konzentrierteren Verbrennungsprodukten des Ammoniaks wohl eine stärkere Salpetersäure, aber diese Sorten sind für den Hauptzweck, nämlich für Nitriersäure, zu verdünnt und müssen auf mindestens 80 Proz. konzentriert werden. Da dies, wie wir früher sahen, durch einfache Destillation nicht erreichbar ist, indem eine 68proz. Säure unter Atmosphärendruck konstant bei  $120^\circ$  überdestilliert, entzieht man das Wasser mittels Schwefelsäure und treibt in einem mit säurefesten Lavastücken gefüllten Turm durch von unten einströmenden überhitzten Wasserdampf oben die Salpetersäure aus, wobei die durch das Wasser verdünnte Schwefelsäure unten abfließt. Um diese wieder zu konzentrieren, wird sie in sogenannten Kesslerapparaten durch heiße Verbrennungsgase eingeengt.

Vielfach konzentriert man die verdünnte Salpetersäure auch in der Weise, daß man sie mit Soda neutralisiert, eindampft und diesen künstlichen Natronsalpeter ebenso wie den natürlichen Chilesalpeter mit Schwefelsäure zerlegt:  $\text{NaNO}_3 + \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{NO}_3\text{H} + \text{SO}_4\text{NaH}$ ; so erhält man freilich eine fast wasserfreie Salpetersäure, gerät aber hinsichtlich der Verwendung der großen Mengen von Natriumbisulfat in Verlegenheit.

Da die Bildung von Stickoxyd aus Stickstoff und Sauerstoff im wesentlichen nur auf der Wärmewirkung extrem hoher Temperaturen beruht, läßt sich voraussehen, daß auch bei der Verpuffung von Sauerstoff-Stickstoff-Wasserstoffgemengen Stickoxyd entsteht. In der Tat beobachtet man hierbei, wenn das Gas über Quecksilber abgesperrt wird, die Bildung von Quecksilbernitratkriställchen, was zu einem konstanten Fehler bei allen auf der Verpuffung von Wasserstoff-Luftgemischen beruhenden Bestimmungsmethoden des Wasserstoffs führt.



Diese Beobachtung hat Häusser zur Darstellung von Salpetersäure verwertet, indem er ein komprimiertes Gemisch von Luft und Koksofengas verpuffen läßt. Durch die Wahl günstiger Einzelbedingungen, wie Zusatz von Sauerstoff, Höhe und Dauer des Explosionsdruckes, Größe und Gestalt der Gefäße, wurden die Ausbeuten an Stickoxyd so weit verbessert, daß schließlich bei Verwendung eines Gases von 4300 Cal. Verbrennungswärme pro Kubikmeter und Zusatz von 33 Proz. Sauerstoff unter 3 Atm. Überdruck aus 1 cbm Gas 130 g Salpetersäure erzielt wurden.

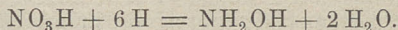
Wenn zurzeit auch nicht angegeben werden darf, in welchem Umfang diese verschiedenen Verfahren während des Krieges an der Salpetersäureproduktion beteiligt waren, und sich auch nicht vorhersehen läßt, wie sie sich später bei der Konkurrenz mit dem Chilesalpeter behaupten werden, steht doch fest, daß die Industrie, zumal die deutsche, in Zukunft lange nicht mehr in dem Grade vom natürlichen Salpeter abhängen wird wie bisher, und daß dessen Preis von seiten der chemischen Industrie beeinflusst werden kann.

### Hydroxylamin, $\text{NH}_2\text{OH}$ ,

vom Schmelzpunkt  $+33^\circ$  und dem Siedepunkt  $+56$  bis  $58^\circ$  unter 22 mm Druck, wurde entdeckt von Lossen 1865 und von Lobry de Bruyn 1891 rein dargestellt.

Es entsteht aus allen Stickoxyden, abgesehen von Stickoxydul, bei der Reduktion in saurer Lösung mit wechselnden, meist geringen Ausbeuten. Früher reduzierte man Stickoxyd oder Äthylnitrat,  $\text{NO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ , mit Zinnchlorür und Salzsäure, oder man stellte aus Natriumnitrit und Natriumsulfit zunächst das hydroxylamindisulfonsaure Salz,  $\text{HON}(\text{SO}_3\text{Na})_2$ , dar, und zerlegte dieses mit Wasser und dann mit Salzsäure in salzsaures Hydroxylamin und Bisulfat. Auch aus dem Knallquecksilber,  $\text{Hg}(\text{ONC})_2$ , hat man mittels Salzsäure neben Quecksilberchlorid und Ameisensäure dieses Salz zeitweilig gewonnen.

Gegenwärtig wird wohl das meiste Hydroxylamin durch elektrolytische Reduktion der Salpetersäure nach Tafel hergestellt. Als Kathode dient amalgamiertes Blei, als Elektrolyt 50 proz. Schwefelsäure, die Salpetersäure läßt man langsam zu der in einer porösen Tonzelle befindlichen Kathodenflüssigkeit zutreten und kühlt diese mit einer Kühlschlange. Man kann so über 80 Proz. der theoretischen Menge Hydroxylamin erhalten nach der schematischen Gleichung:



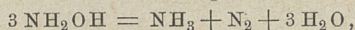
Im Handel findet man das schwefelsaure Hydroxylamin,  $\text{SO}_4(\text{NH}_4\text{O})_2$ , oder das salzsaure Salz,  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ . Dieses unterscheidet sich vom Salmiak,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , außer durch seine Löslichkeit in Alkohol und die stark saure Reaktion der wässrigen Lösung sehr charakteristisch beim trocknen Erhitzen im Reagierrohr. Während hierbei der Salmiak langsam sublimiert, schäumt das salzsaure Hydroxylamin heftig auf und zerfällt in Stickstoff, Wasser, Salzsäure und Salmiak.

Diese energische Zersetzung beruht auf der Verbrennung des Wasserstoffs durch den gleichfalls am Stickstoff gebundenen Sauerstoff und wird



noch auffälliger beim freien Hydroxylamin, das aus der Lösung des salzsauren Salzes in Methylalkohol durch Zusatz der berechneten Menge von Natrium-methylat,  $\text{NaOCH}_3$ , Abfiltrieren vom Chlornatrium und Eindampfen des Filtrats unter vermindertem Druck bei möglichst niedriger Temperatur in farblosen Blättchen oder Nadeln erhalten<sup>1)</sup> wird.

Diese zerfallen schon bei  $+15^\circ$  langsam in Wasser, Stickstoff, Stickoxydul und Ammoniak, bei  $100^\circ$  unter Explosion. Auch die wässrige Lösung der freien Base ist nicht beständig, sondern sie zerfällt, namentlich in Gegenwart von Alkali, bald nach der Gleichung:



daneben treten nur geringe Mengen Stickoxydul auf.

Die basische Natur des Hydroxylamins ist im Vergleich mit Ammoniak sehr gering, so daß die Salze sauer reagieren, und gegen Kalk verhält sich das Hydroxylamin bei Wasserausschluß sogar als schwache Säure und liefert das salzartige  $\text{HOCa.O.NH}_2$ , das beim Erhitzen kräftig verpufft (Hofmann und Küspert). Aus metallischem Calcium und reinem Hydroxylamin entsteht das sehr explosive Calciumsalz,  $(\text{H}_2\text{NO})_2\text{Ca}$ , mit Zinkhydroxyd das kristallisierte, gleichfalls explodierbare  $(\text{H}_2\text{NO})_2\text{Zn} \cdot 3 \text{NH}_2\text{OH}$  (E. Ebler und E. Schott).

Nach seinem verschiedenen Verhalten in saurer bzw. alkalischer Lösung kann man für das Hydroxylamin neben der Formel  $\text{H}_2:\text{N.OH}$  auch eine andere:  $\text{H}_3:\text{N}:\text{O}$ , annehmen.

Wenn man so das Hydroxylamin als Oxyammoniak auffaßt, sollte man von ihm oxydierende Wirkungen erwarten. In der Tat wird frisch gefälltes Eisenhydroxydul durch Hydroxylamin in alkalischer Lösung zu Eisenhydroxyd oxydiert und das Hydroxylamin glatt zu Ammoniak reduziert (Haber). Auch die niedersten Oxydationsstufen von Vanadin, Molybdän, Titan lassen sich so oxydieren.

In weitaus den meisten Fällen verhält sich aber das Hydroxylamin seiner Darstellung entsprechend als ein reduziertes Stickstoffoxyd und wirkt, indem es sich wieder oxydiert, als starkes Reduktionsmittel. Schon an der Luft oxydiert sich trockenes Hydroxylamin unter Temperaturerhöhung und Entwicklung von salpetrigen Dämpfen, und dieser Vorgang kann sich bis zur Entflammung steigern.

Auch die alkalische Hydroxylaminlösung wirkt stark reduzierend. So fallen z. B. aus Lösungen von Silbernitrat, Quecksilberchlorid, Kupfersulfat nach Zusatz von Hydroxylaminsulfat und Lauge unter starker, schäumender Gasentwicklung ( $\text{N}_2$  neben wenig  $\text{N}_2\text{O}$ ) dunkles Silber oder Quecksilber bzw. gelbes Kupferhydroxydul aus, das dann in rotes Kupferoxydul,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , übergeht. An letzterer Reaktion kann man das Hydroxylamin noch in großer Verdünnung nachweisen, wenn man entsprechend wenig Kupfersalz verwendet.

Wenn man Hydroxylamin in schwach saurer Lösung mit Eisenchlorid zum Sieden erhitzt und einige Minuten lang kocht, so wird nach Raschig dieses zu Ferrochlorid reduziert und das Hydroxylamin glatt zu Stickoxydul,  $\text{N}_2\text{O}$ , oxydiert. Wasserstoffperoxyd oder Kaliumpermanganat oxydieren je nach den Bedingungen zu Stickoxydul, Stickoxyd, salpetriger Säure und Salpetersäure. Vanadinsäure macht in schwefelsaurer Lösung fast reinen Stickstoff frei, aus dessen Volumen man auf die Menge des Hydroxylamins zurückschließen kann (Hofmann und Küspert).

<sup>1)</sup> Auch aus dem leicht zugänglichen tertiären Hydroxylaminphosphat kann man nach Uhlenhuth durch Erwärmen im Vakuum reines freies Hydroxylamin abdestillieren.

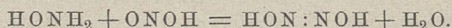


Als sauberes Reduktionsmittel in der quantitativen Analyse ist das Hydroxylamin besonders von Jannasch und Knoevenagel verwendet worden; man kann z. B. Goldchlorid in saurer Lösung schnell zu metallischem Gold reduzieren, während Platinchlorid zunächst nicht angegriffen wird.

Die viel größere Unbeständigkeit des Hydroxylamins im Vergleich zum Ammoniak zeigt sich besonders deutlich im Verhalten gegen salpetrige Säure. Wir haben gesehen, daß in einer wässrigen Lösung von Ammonsalz und Natriumnitrit das infolge doppelten Umsatzes gebildete Ammoniumnitrit langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen zerfällt:  $\text{NH}_4\text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Der analoge Vorgang verläuft bei Anwendung von Hydroxylamin statt Ammonsalz schon in der Kälte lebhaft, beim Erwärmen konzentrierterer Lösungen sogar stürmisch, indem gleichfalls durch innere Verbrennung Wasser entsteht, daneben aber, weil mehr Sauerstoff vorhanden ist, nicht Stickstoff, sondern Stickoxydul:  $\text{NH}_4\text{ONO}_2 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Das hier zwischendurch auftretende Hydroxylaminnitrit ist isomer mit dem Ammoniumnitrat,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , und zerfällt im selben Sinne wie dieses, aber schon bei viel niedrigerer Temperatur. Dieser Zerfall von Hydroxylaminnitrit geht über die untersalpetrige Säure und findet in der ersten Reaktionsstufe nach der Gleichung statt:



Durch rechtzeitigen Zusatz von Silbernitrat und Natriumacetat kann man aus dem Reaktionsgemisch auch wirklich untersalpetrigsaures Silber abtrennen; anderenfalls verliert die untersalpetrige Säure Wasser und geht in Stickoxydul über.

### Hydrazin, $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ ,

vom Schmelzpunkt  $+1,4^\circ$ , Siedepunkt  $+113,5^\circ$  (unter 761,5 mm) und dem spezifischen Gewicht 1,0114 bei  $15^\circ$ ,

wurde im Jahre 1889 von Th. Curtius entdeckt.

Als Ausgangsmaterial diente der Amidoessigsäureester,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , der mit salpetriger Säure unter Wasseraustritt zunächst den Diazoessigester,  $\text{N}_2\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , liefert. Aus diesem kann man durch Reduktion mit Eisenhydroxydul den Hydraziessigester,  $\text{H}_2\text{N}_2\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , darstellen, und diesen durch Säuren in Hydrazinsalz und Glyoxylsäure,  $\text{O}-\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , spalten, oder man kocht den polymeren Bisdiazoessigester,  $(\text{N}_2\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , mit Säuren, wobei er in Hydrazinsalz und Oxalsäure übergeht.

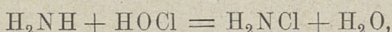
Eine einfachere Darstellungsweise fand J. Thiele 1892, indem er aus Guanidin,  $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ , das Nitroguanidin,  $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{N}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ , darstellte, dieses zu Amidoguanidin,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{N}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ , reduzierte und daraus durch Säureabspaltung Hydrazin abtrennte.

Aus dem Nitrosohexamethylentetramin gewann Duden gleichfalls durch Reduktion und Hydrolyse das Hydrazin, und v. Pechmann gelangte hierzu, indem er vom amidomethandisulfosauren Kalium ausging.

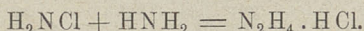
Erst nachdem man das Hydrazin aus diesen organischen Darstellungsweisen kennen gelernt hatte, fand man die viel einfacheren, rein anorganischen Synthesen, so die Reduktion von untersalpetriger Säure,  $\text{HON}=\text{NOH}$ , mit Schwefelammon, die Reduktion von stickoxydschwefligsaurem Kalium,  $\text{KON}(\text{NO})\text{SO}_3\text{K}$  (aus alkalischer Kaliumsulfittlösung und Stickoxyd dargestellt), mittels Natriumamalgam, und endlich gelang Raschig die denkbar einfachste Darstellung aus Ammoniak und Hypochlorit.



Nach dieser allen früheren weit überlegenen Methode fügt man in einem Kolben zu 200 ccm 20 proz. Ammoniak 5 ccm einer 1 proz. Leimlösung und hierauf 100 ccm einer frisch bereiteten Natriumhypochloritlösung (aus 2 proz. Natronlauge durch Sättigung mit Chlorgas erhalten); dann erhitzt man rasch zum Sieden und hält die Flüssigkeit 30 Minuten lang bei dieser Temperatur. Nach dem Erkalten wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das auskristallisierte Hydrazinsulfat abgesaugt. Man erhält so gegen 6 g dieses Salzes. Hierbei entsteht aus dem Ammoniak und der unterchlorigen Säure zunächst Chloramin:



das weiterhin mit Ammoniak das Hydrazinsalz liefert:



Der Zusatz von Leim hat hierbei den Zweck, den Zerfall des Chloramins in Stickstoff, Salzsäure und Ammoniak so lange aufzuhalten, daß die zweite Reaktion zwischen Chloramin und Ammoniak ablaufen kann.

Zur Isolierung des Hydrazins stellt man zunächst das Sulfat,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , dar, weil dieses verhältnismäßig schwer löslich ist und sehr gut kristallisiert: dicke glänzende Tafeln des rhombischen Systems, die sich bei gewöhnlicher Temperatur in ungefähr 35 Tln. Wasser lösen.

Erhitzt man dieses Sulfat mit konzentrierter Kalilauge, so destilliert bei 120° unter Normaldruck oder bei 118,5° unter 740 mm Druck nicht das freie Hydrazin, sondern das Hydrat,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , als stark lichtbrechende, schwer bewegliche, fast ölige Flüssigkeit über, die unterhalb — 40° erstarrt, bei 21° das spezifische Gewicht 1,0305 besitzt, an der Luft raucht, schwach ammoniakalisch, fischartig riecht und stark alkalisch reagiert.

Die Entwässerung dieses Hydrats zum freien Hydrazin,  $\text{N}_2\text{H}_4$ , gelingt durch Baryumoxyd oder nach F. Raschig einfacher dadurch, daß man das Hydrat mit festem Ätzalkali erhitzt, z. B. 100 g Hydrazinhydrat mit 100 g Ätznatron in kleinen Stücken mischt, im Ölbad so langsam erwärmt, daß in zwei Stunden die Temperatur bis 113° steigt und dann, nachdem alles Ätznatron gelöst ist, bei 150° Ölbadtemperatur abdestilliert. Das wasserfreie Hydrazin geht dann als Öl über, dessen Dämpfe organische Stoffe stark angreifen und giftig wirken.

Auch durch wasserfreies Ammoniak kann man nach F. Friedrichs aus Hydrazinsulfat das wasserfreie Hydrazin darstellen.

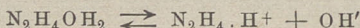
Dieses Hydrazin (auch Diamid genannt),  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ , ist weit reaktionsfähiger als das Ammoniak und setzt sich z. B. mit Natrium<sup>1)</sup> in vollkommen trockener Stickstoffatmosphäre zu Natriumhydrazid,  $\text{H}_2\text{N}-\text{NHNa}$ , um, glänzende Blätter, die bei der Einwirkung von Luftsauerstoff, Feuchtigkeit oder Alkohol äußerst heftig explodieren (W. Schlenk und Th. Weichselfelder). Auch das Zinkhydrazid,  $\text{N}_2\text{H}_2\text{Zn}$ , von E. Ebler entflammt an der Luft. Selbst das freie Hydrazin oxydiert sich an der Luft und wird durch Sauerstoff in Stickstoff und Wasser übergeführt. Platinmohr oder Platinschwamm

<sup>1)</sup> Auch Natriumamid,  $\text{NaNH}_2$ , liefert mit Hydrazin unter Ammoniakentwicklung dieses Natriumhydrazid (R. Stollé).



spalten das undissoziierte  $\text{N}_2\text{H}_4$  glatt in Stickstoff und Wasserstoff, während in den Lösungen der Zerfall in Stickstoff und Ammoniak überwiegt (Tannatar, Gutbier). Diese Reaktionsfähigkeit und Zersetzlichkeit erklären sich aus der negativen Bildungswärme des Hydrazins, die Berthelot für wässrige Lösungen zu  $-9,5$  Cal. berechnete.

Indessen ist das Hydrazinhydrat so weit beständig, daß man es in paraffinierten verstopften Flaschen jahrelang unzersetzt aufbewahren kann. Glas wird durch die starke alkalische Reaktion des Hydrazinhydrats geätzt. Allerdings erscheint nach der elektrolytischen Dissoziation:



die Basizität bedeutend schwächer als beim Ammoniak (Bredig), aber wegen der weit geringeren Flüchtigkeit des Hydrazins kommt sie in wässrigen Lösungen doch mehr zur Geltung.

Die auffälligsten Wirkungen des Hydrazins beruhen auf seiner ausgeprägten reduzierenden Kraft. Erhitzt man z. B. das Hydrazinsulfat trocken im Rohr, so wird unter Entwicklung von Stickstoff, Wasser- und Ammonialsäure die Schwefelsäure teilweise bis zum Schwefelwasserstoff reduziert. Setzt man zu Silber- oder Quecksilbersalzlösungen Hydrazinsalz und Lauge, so fallen augenblicklich die Metalle aus, während Stickstoff entweicht. Kupferoxyd wird in alkalischer Lösung schnell zum Oxydul reduziert. Hierbei, wie auch unter dem oxydierenden Einfluß von Jodsäure oder Vanadinsäure, wirkt das Hydrazin hauptsächlich so, als ob es in Stickstoff und Wasserstoff zerfiele, der dann seinerseits reduzierend wirkt. Nebenbei entsteht, zumal in stärker sauren Lösungen und mit Permanganat als Oxydationsmittel, auch Stickstoffwasserstoffsäure.

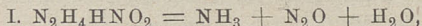
Zum Nachweis dient am besten die Bildung des gut kristallisierten, in Wasser unlöslichen, bei  $93^\circ$  schmelzenden Benzalazins,



beim Schütteln schwach alkalisch gemachter Hydrazinlösungen mit Benzaldehyd,  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHO}$ . Diese Fähigkeit des Hydrazins, mit Aldehyden oder Ketonen unter Wasserabspaltung Hydrazone oder Azine zu liefern, spielt in der organischen Chemie eine wichtige Rolle. Besonders häufig gebraucht man das harnstoffähnliche Semicarbazid,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ , als treffliches Mittel, um solche Stoffe in gut kristallisierbare Verbindungen überzuführen (J. Thiele).

Ähnlich wie das Hydroxylamin reagiert auch das Hydrazin energisch mit salpetriger Säure. F. Sommer und H. Pincas, die diese Reaktion neuerdings gründlich studierten, gelangten zu folgenden Ergebnissen:

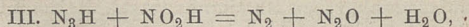
In neutraler Lösung gibt das Hydrazinmononitrit Stickoxydul und Ammoniak:



während in stark saurer oder stark alkalischer Lösung Stickstoffwasserstoffsäure bis zu 95 Proz. entsteht:



Diese Stickstoffwasserstoffsäure wird aber von der salpetrigen Säure zerstört nach:



so daß man höchstens 58 Proz. Stickstoffwasserstoffsäure erhält (unter Verwendung von 16 Proz. Phosphorsäurelösung).

Wahrscheinlich entsteht zunächst aus salpetriger Säure und Hydrazin ein Nitroxylhydrazin,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{NOH}$ , das unter Umlagerung Ammoniak und Stickoxydul ergibt, durch starke Säuren oder starkes Alkali aber zu dem Nitrosohydrazin,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NHNO}$ , isomerisiert wird, das dann in Stickstoffwasserstoffsäure und Wasser zerfällt.



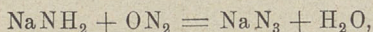
Stickstoffwasserstoffsäure,  $\text{N}_3\text{H}$ ,vom Siedepunkt  $+37^\circ$  und dem Schmelzpunkt  $-80^\circ$ ,

wurde nicht auf dem eben geschilderten Wege entdeckt, sondern von Th. Curtius 1890 aus Hippurazid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3$ , zuerst dargestellt. Auch die danach gefundenen Darstellungsmethoden von Noetting und Grandmougin aus Dinitrodiazobenzolimid,  $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3$ , und von J. Thiele aus Diazoamidoguanidinnitrat,  $(\text{NH}_2, \text{NHC} \cdot \text{N}_3)\text{NO}_3\text{H}$ , gingen über verhältnismäßig komplizierte organische Verbindungen, bis 1892 W. Wislicenus die einfachste Methode fand, um aus rein anorganischen Stoffen, nämlich aus Stickoxydul und Natriumamid, diese stickstoffreichste Verbindung darzustellen.

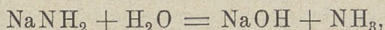
Später erhielt Tanatar aus wässrigen Hydrazinlösungen durch Schütteln mit 3proz. benzolischer Chlorstickstofflösung diese Säure und neuerdings Browne durch Oxydation von Hydrazinsalz in saurer Lösung mit Kaliumpersulfat bis zu 40 Proz.  $\text{N}_3\text{H}$  nach der nur teilweise gültigen Gleichung  $2\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{O} = \text{N}_3\text{H} + \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; auch Wasserstoffperoxyd wirkt in diesem Sinne mit einer Ausbeute von 38,5 Proz. der theoretischen Menge.

Nach W. Wislicenus läßt man zur Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure auf Natriumamid bei höchstens  $190^\circ$  so lange trockenes Stickoxydul einwirken, bis sich unter den entweichenden Gasen kein Ammoniak mehr findet, und zerlegt dann das Natriumsalz,  $\text{NaN}_3$ , durch verdünnte Säuren.

Hierbei reagieren die Ausgangsmaterialien nach:



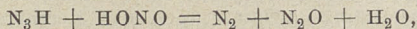
und das gebildete Wasser spaltet einen Teil des Natriumamids:



so daß stets die Hälfte des Amids verloren geht, was aber bei den geringen Kosten dieser Reagenzien kaum eine Rolle spielt.

Nach dem von J. Thiele, wohl gleichzeitig auch von Stollé aufgefundenen Verfahren läßt man auf Hydrazinhydrat (5 g) und Natrium-methylat (37,5 ccm 4fach normal) Äthylnitrit (12,6 ccm) in 50 ccm absolutem Äther zuerst unter Eiskühlung, dann bei Zimmertemperatur einwirken und wäscht das nach 24 Stunden ausgeschiedene Natriumsalz,  $\text{NaN}_3$ , mit Methylalkohol und Äther. Ausbeute 6 bis 6,5 g.

Um die freie Säure zu gewinnen, kann man auch 26 g Hydrazinsulfat in 140 ccm Natronlauge (28 g  $\text{NaOH}$ ) mit 22 ccm Äthylnitrit sechs Stunden lang schütteln, dann den Alkohol mit Luft abblasen und schließlich mit verdünnter Schwefelsäure destillieren. Ausbeute 80 bis 84 Proz. vom Hydrazin. Diese Darstellung läuft im Prinzip auf die schon vorhin besprochene Einwirkung von salpetriger Säure auf das Hydrazin hinaus, doch liefert die im Äthylnitrit,  $\text{ONOC}_2\text{H}_5$ , gebundene salpetrige Säure weit bessere Ausbeuten als die freie, zumal da durch die alkalische Reaktion die schädliche Einwirkung<sup>1)</sup> von salpetriger Säure auf die Stickstoffwasserstoffsäure, nämlich:



unterbleibt.

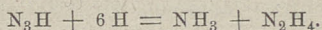
<sup>1)</sup> Diese verläuft nach F. Sommer so glatt, daß sie sich zur vollkommenen Entfernung von salpetriger Säure eignet, um dann im Rückstand Salpetersäure nachweisen zu können.



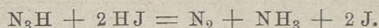
Bei der Destillation des Natriumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure geht unterhalb  $45^{\circ}$  eine 91proz. Säure über, die man mittels Chlorcalcium vollends entwässert.

Die wasserfreie Säure ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von sehr starkem, an Phosphorwasserstoff erinnerndem Geruch, der sich auch bei sehr verdünnten wässrigen Lösungen schon geltend macht und eine unangenehme Schwellung der Nasenschleimhäute hervorruft, so daß man minutenlang nicht mehr imstande ist, durch die Nase zu atmen. Die Dämpfe explodieren bei Berührung mit einer Flamme äußerst heftig, weshalb man die konzentrierte Säure nur mit großer Vorsicht handhaben darf.

Die wässrige Lösung reagiert sauer und erweist sich nach physikalisch-chemischen Methoden ungefähr gleich stark sauer als eine gleich konzentrierte Essigsäure, sie löst Metalle, wie Zink, Eisen, Magnesium und Aluminium, unter Wasserstoffentwicklung, wird aber hierbei, wie auch besonders durch Natriumamalgam, Schwefelnatrium oder Eisenoxydul, größtenteils zu Ammoniak und Hydrazin reduziert:



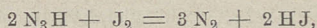
Rauchende Jodwasserstoffsäure reduziert nach K. A. Hofmann und H. Hock quantitativ zu Stickstoff und Ammoniak:



Hieraus wie auch aus der Umsetzung mit salpetriger Säure (siehe oben), sowie wegen der Beziehungen zu gewissen organischen Verbindungen leitet J. Thiele die Strukturformel  $\text{N}:\text{N}:\text{NH}$  ab, während man früher die ringförmige Struktur  $\text{HN} \begin{smallmatrix} \diagup \text{N} \\ | \\ \diagdown \text{N} \end{smallmatrix}$  annahm.

Weil die Stickstoffwasserstoffsäure eine Imidgruppe an Doppelstickstoff gebunden enthält, nennt man sie auch Azoimid.

Durch Oxydationsmittel, insbesondere durch Jod, läßt sich die Säure unter Umständen glatt zu Stickstoff oxydieren:



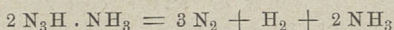
und hierauf beruht die quantitative gasvolumetrische Bestimmung nach F. Raschig. Hierbei beobachtet man aber anfangs eine merkwürdige Indifferenz, so daß auf Zusatz von Jod zu einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung des Natriumsalzes zunächst keine Reaktion erfolgt. Gibt man nun einen Kristall von Natriumthiosulfat hinzu, so löst dieser augenblicklich den Vorgang aus, indem als wirksame Zwischenstufe wahrscheinlich das Jodnatriumthiosulfat,  $\text{NaJS}_2\text{O}_3$ , sich betätigt. Dieser Kunstgriff, eine Reaktionshemmung dadurch zu beseitigen, daß man einen Bestandteil des Gemisches durch einen kleinen, anderweitigen Zusatz in teilweise Reaktion bringt, ist vielseitiger Anwendung fähig und darum beachtenswert.

Die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure, Azide genannt, ähneln bisweilen denen der Salzsäure; so fällt z. B. aus schwach sauren Lösungen mit Silbernitrat ein käsiger Niederschlag von Silberazid aus, der dem Chlorsilber täuschend ähnlich sieht, aber zum Unterschied von diesem sich schon in verdünnter Salpetersäure auflöst. Auch das Mercurosalz,  $\text{HgN}_3$ , und das Bleisalz,  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ , sind wie die analogen Chloride in Wasser unlöslich bzw. schwerlöslich.

Während das Natriumazid beim Erhitzen nur unter Teildetonationen versprüht und das Baryumazid unter Bildung von metallischem Baryum und Stickstoff schwach verpufft, ist dieser Zerfall beim Ammoniumsalz schon



merklich heftiger. Dieses Azid von der wunderlichen Analysenformel  $N_4H_4$  verpufft heftiger als Schießpulver nach der Gleichung



und wäre wegen der außerordentlich großen Gasentwicklung ein äußerst wirksames Schießmittel, falls man es billiger darstellen könnte.

Lithiumazid explodiert bei  $250^0$  mit lautem Knall, und die Azide der Schwermetalle, wie  $AgN_3$ ,  $HgN_3$ ,  $Pb(N_3)_2$ ,  $Cu(N_3)_2$ , explodieren beim Erhitzen wie auch durch Stoß und Schlag äußerst heftig. Das Bleiazid wird, der Anregung von L. Wöhler entsprechend, neuerdings verwendet, um Sprengstoffe zur Detonation zu bringen (s. hierüber in dem besonderen Kapitel „Sprengstoffe“). Die Explosion der Azide wie auch die der freien Säure unterscheidet sich von den Explosionen der meisten anderen Stoffe insofern, als sie auf einem glatten Zerfall in die Elemente und nicht auf einer Verbrennung beruht. Man spricht deshalb öfters von explosiven Bindungen und meint wohl auch, daß diese Bindungen Träger der explosiven Eigenschaften seien, und zwar so, als würde bei der Trennung der aneinander gebundenen Atome die Energie der Explosion frei. Dies ist aber ein Irrtum, denn in den Bindungen von z. B.  $N:N:N$ . Ag (Silberazid) kann keine zur Trennung treibende Energie vorhanden sein, weil dieses Salz wie die anderen Azide und manche ähnliche ohne Verbrennung explodierbaren Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur, oft auch noch bei  $50^0$ , jahrelang ohne den mindesten Zerfall beständig sind.

Wir müssen deshalb annehmen, daß die Atome hier mit nicht unerheblicher Kraft aneinander gebunden sind und daß die Trennung als solche zunächst Energie verbraucht.

Dieser Aufwand an Trennungsenergie wird aber bei weitem überwogen durch eine Reaktion, deren Bedeutung uns schon anfangs der Chemie des Stickstoffs begegnete, nämlich die der Bildung des Stickstoffmoleküls  $N \equiv N$ .

Diese Verbindung ist die weitaus beständigste, welche das Stickstoffatom zu bilden vermag, und so wie ihre Trennung der gewaltigen Wärmeenergie des Lichtbogens bedarf (s. die Stickoxydbildung), so verläuft die Wiedervereinigung der Stickstoffatome zum Molekül  $N_2$  unter gewaltiger Energieentwicklung.

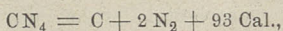
Wenn demnach bei der Zersetzung von Stickstoffwasserstoffsäure in wässriger Lösung nach der Gleichung:  $2 N_3H$  wässrig  $= 3 N_2 + H_2 + 124 \text{ Cal.}$  frei werden, so heißt das: um diesen Betrag überwiegt die Bildungsenergie von Stickstoff- und Wasserstoffmolekülen die zur Spaltung der Säuremoleküle erforderliche Arbeit.

In der Explosion der Säure wie der Azide kommt schließlich nur die Energie wieder zum Vorschein, die wir für den Aufbau dieser künstlichen Gebilde aus dem trägen natürlichen Stickstoff  $N_2$  aufwenden mußten.

Entsprechend diesem Energiegefälle ist die Stickstoffwasserstoffsäure auch in wässriger Lösung durch Platinmohr zum katalytischen Zerfall zu bringen.

Die Versuche, durch Elektrolyse der wasserfreien Säure unter Verbesserung der Leitfähigkeit durch Zusatz von Kaliumazid die Reste  $N_3$  aneinander zu ketten zum  $(N_3)_2$ -Molekül, sind fehlgeschlagen. Man erhält bei der Elektrolyse nur die einfachen Stickstoffmoleküle neben Wasserstoff.

An saure Atome oder Gruppen kann man den  $N_3$ -Rest binden, wie später das Chlorazid,  $N_3Cl$ , zeigen wird. Auch das Cyanazid,  $N_3 \cdot CN$ , ist aus Bromcyan und Natriumazid erhalten worden: farblose Nadeln, die durch Stoß oder Erhitzen auf  $170^0$  äußerst heftig explodieren:





und endlich sei noch erwähnt das Natriumsalz der Azidothiokohlensäure,  $\text{SCN}_3\text{SNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , das F. Sommer aus Natriumazid und Schwefelkohlenstoff dargestellt hat. Dieses explodiert im wasserfreien Zustande beim Erhitzen sehr heftig, und das entsprechende Silbersalz wird schon durch die geringste Reibung zur Explosion gebracht.

### Schwefel, S,

Atomgewicht 32,06 ( $\text{O} = 16$ ), sulfur auf lateinisch,  $\vartheta\epsilon\iota\lambda\omicron\nu$  auf griechisch.  
Wertigkeit 2, 4 und 6.

Schmelzpunkt des rhombischen  $114,4^\circ$ , des monoklinen  $119,2^\circ$ , Siedepunkt  $444,5^\circ$  unter 760 mm, etwa  $140^\circ$  im Vakuum, spezifisches Gewicht des rhombischen 2,03 bis 2,06, Umwandlungspunkt des rhombischen in den monoklinen  $95,6^\circ$ .

**Vorkommen.** Der Schwefel findet sich sehr verbreitet in der Natur, zumal in Verbindung mit Metallen in den Kiesen, Glanzen und Blenden, wie Eisenkies,  $\text{FeS}_2$ , Bleiglanz,  $\text{PbS}$ , Zinkblende,  $\text{ZnS}$ , usw., die bei den Metallen noch erwähnt werden sollen; ferner an Sauerstoff gebunden in den Sulfaten, zumal im Anhydrit,  $\text{CaSO}_4$ , im Gips,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , im Kieserit,  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , im Schwerspat,  $\text{BaSO}_4$  usw., außerdem als wesentlicher Bestandteil des pflanzlichen und tierischen Eiweißes.

Freier elementarer Schwefel kommt vor in Kratern erloschener Vulkane, besonders aber in sedimentären Gesteinschichten von tertiärem oder jüngerem Alter, in der Nachbarschaft von Gebieten mit ehemaliger oder noch dauernder vulkanischer Tätigkeit, und zwar in Lagern und Gängen, oder in flözartigen Lagern als Absatzprodukt schwefelwasserstoffhaltiger Quellen.

Der vulkanische Schwefel, durch Sublimation auch heute noch am Ätna entstehend, meist selenhaltig und deshalb rötlich gefärbt, stammt aus dem in tieferen Schichten durch Hitze zersetzten Eisenkies,  $\text{FeS}_2$ , sowie aus der Wechselwirkung von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff, während der sedimentäre Schwefel wohl größtenteils aus dem Gips oder Anhydrit durch eine Art Fäulnis hervorgegangen ist, wobei zunächst Schwefelcalcium entsteht, das dann durch Wasser und Kohlensäure in kohlensauen Kalk und Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Dieser kommt auch gegenwärtig in vielen Schwefelquellen an die Oberfläche und wird dort durch Luft, meist unter Vermittelung niederer Organismen, wie *Beggiatoa alba*, zu Schwefel und Wasser oxydiert. So gelangt der Schwefel in die tonigen und kalkigen Sedimente, aus denen der Hauptsache nach der elementare Schwefel gewonnen wird.

Die spanischen Schwefellager von Murcia und Albacete sind obermiozänen Alters; die aus Kalken, Mergeln und Sandsteinen bestehende, gegen 9 m mächtige Schicht enthält ungefähr 30 Proz. Schwefel.

Viel ergiebiger sind die gleichfalls obermiozänen Lager von Sizilien bei Catania, Girgenti, Caltanissetta. Das dort geförderte Material mit 10 bis 40 Proz. Schwefel wurde früher durch Ausschmelzen in kleinen meilerähnlichen Haufen verarbeitet, wobei die erforderliche Wärme



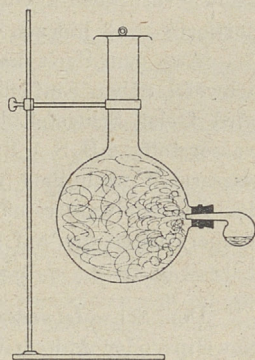
durch Verbrennung eines Teiles des Schwefels erzeugt werden mußte, so daß nur gegen 30 Proz. des Schwefels gewonnen werden konnten, während die in die Luft entweichende schweflige Säure ringsum allen Pflanzenwuchs zerstörte und zudem die Gesundheit der Arbeiter auf das schwerste schädigte. Neuerdings wird der Schwefel nach dem Verfahren von Gill mit Wasserdampf ausgeschmolzen. Man verwendet hierzu einen horizontal gelagerten zylindrischen Ofen und schiebt das Schwefelerz in Wagen mit durchlöcherter Boden ein. Nachdem der Ofen dicht verschlossen worden ist, läßt man Wasserdampf von 3 bis 4 Atm. Druck einströmen und sammelt den ausschmelzenden Schwefel in Kästen zu Stücken von 60 kg Gewicht.

Um aus dem Rohschwefel reinen Schwefel herzustellen, unterwirft man ihn der Destillation, wobei man bei langsamer Abkühlung des Dampfes geschmolzenen Schwefel erhält, der, in Stangenform gegossen, als Stangenschwefel in den Handel kommt. Läßt man aber die Dämpfe in weite Kammern strömen, deren Temperatur nicht über  $112^{\circ}$  steigen darf, so setzt sich der Schwefel in feinsten Verteilung als blaßgelbe Schwefelblume ab. Diese enthält stets Schwefelsäure und ist deshalb für die Bereitung von Schießpulver nicht geeignet.

Im Laboratorium kann man diese Darstellung von Schwefelblumen so ausführen (s. Fig. 50), daß man in einer kleinen Retorte Schwefel zum Sieden bringt und den Dampf seitwärts in einen weiten Glaskolben strömen läßt, der sich bald mit einem blaßgelben Pulver beschlägt.

Weitaus die größten Schwefellager finden sich in Louisiana in den Vereinigten Staaten von Nordamerika. Diese Lager, die gleichfalls dem Miozän angehören, bestehen aus abwechselnden Schichten von mit Schwefel imprägniertem Kalkstein und reinem Schwefel, die in einer Mächtigkeit von 60 bis 100 m in 150 bis 240 m Tiefe liegen. Man durchbohrt die überlagernden Schwimmsande und senkt nach dem Verfahren von Frasch<sup>1)</sup> 33 cm weite Rohre in das Lager ein. Durch diese Rohre werden zwei andere ineinander steckende Rohre hinabgeführt. In dem Zwischenraum zwischen dem ersten und zweiten Rohr drückt man überhitztes Wasser von  $160^{\circ}$  hinab, das durch seitliche Öffnungen in das Schwefellager eindringt und den Schwefel dort zum Schmelzen bringt. Durch das innerste Rohr wird heiße Druckluft von 28 Atm. hinabgepreßt, die sich beim Austritt mit dem flüssigen, am Fußende des Rohres sich

Fig. 50.



Darstellung von Schwefelblumen.

<sup>1)</sup> Nach Dammer und Tietze, Die nutzbaren Mineralien. Verlag Enke, Stuttgart (1913).



sammelnden Schwefel mischt und ihn spezifisch so leicht macht, daß er in der mittleren Rohrleitung emporsteigt. Man läßt den Schwefel in große Holzkästen fließen und erkalten. Ein solches Bohrloch kann bis 400 t täglich fördern. Meist befinden sich die Bohrlöcher gegen 100 m voneinander entfernt, weil die Wirkung des erhitzten Wassers ungefähr 50 m weit im Schwefellager sich ausbreitet.

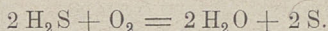
So wurde in Louisiana die Schwefelproduktion in den letzten Jahren ganz enorm gesteigert: 1911 gegen 200 000 t, 1912 fast 800 000 t. Hiervon führte Deutschland 1913 ein 48 000 t im Werte von 45 Mill. Mark.

Sizilien lieferte 1911 gegen 456 000 t, 1912 447 000 t Schwefel.

Als Schwefelmineral spielt, insbesondere für die Darstellung von Schwefelsäure, der Eisenkies,  $\text{FeS}_2$ , Pyrit und Markasit, eine große Rolle. Von diesem wurden aus Spanien 1911 2 770 000 t, 1912 2 300 000 t exportiert.

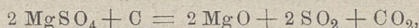
Deutschland besitzt größere Kieslager bei Meggen im Siegener Land, verbrauchte vor dem Krieg jährlich gegen 1 650 000 t und importierte 1913 hiervon 1 027 000 t Eisenkies.

Aus dem Pyrit kann durch Erhitzen auf beginnende Glut freier Schwefel neben Einfachschwefeleisen,  $\text{FeS}$ , gewonnen werden. Ferner wird freier Schwefel dargestellt aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff:  $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ , oder direkt aus Schwefelwasserstoff nach dem Verfahren von Chance und Claus, indem man den Schwefelwasserstoff mit der berechneten Menge Luft über Raseneisenerz leitet, das auf schwache Rotglut erhitzt wird:



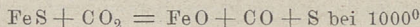
Den Schwefelwasserstoff kann man aus dem Reduktionsprodukt von Gips oder Anhydrit mit Kohle, nämlich dem Schwefelcalcium, mit Kohlensäure entwickeln.

Schweflige Säure wird nach Precht (1881) aus Kieserit durch Glühen mit Kohle frei gemacht:

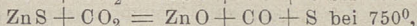


und so auch dieses Mineral für die Schwefelindustrie verwertet.

Aus den Sulfiden von Schwermetallen, wie aus Schwefelkupfer, -eisen, -zink, kann man nach N. Costeau durch Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 700 bis 1100° freien Schwefel austreiben, z. B.



oder



wobei aber Kohlenoxyd und Schwefel sich teilweise zu Kohlenoxysulfid, COS, verbinden.

**Verwendung des Schwefels.** Abgesehen von der Darstellung der schwefligen und der Schwefelsäure sowie der anderen technisch wichtigen Schwefelverbindungen, dient der elementare Schwefel wegen seines niedrigen Entzündungspunktes von 260 bis 280° zur Herstellung von Schießpulver, Feuerwerkssätzen, Zündhölzern u. dgl., wegen seiner leichten Schmelzbarkeit zum Kitten und zur Anfertigung von Abgüssen



ferner als desinfizierendes Mittel gegen den Traubenpilz *Oidium* und gegen den schwarzen Brand *Sphaceloma ampelinum* und namentlich zum Vulkanisieren von Kautschuk. Man knetet diesen mit 12 bis 20 Proz. Schwefel zusammen und erhitzt dann auf 110 bis 140°. In ähnlicher Weise läßt sich Teer mittels Schwefel härten zu einem asphalt-ähnlichen Pech, das für Eisen- und Dachanstriche dient.

**Eigenschaften.** Der Schwefel tritt in sehr vielen Modifikationen auf, weil er komplizierte Moleküle, nämlich bei gewöhnlicher Temperatur  $S_8$ , bei mittlerer  $S_6$  und bei hoher  $S_2$ , bildet.

Die bei gewöhnlicher Temperatur allein beständige Form ist der rhombisch kristallisierte Schwefel,  $\alpha$ -Schwefel, vom spez. Gew. 2,03 bis 2,06, der Härte 2,5, der spezifischen Wärme 0,17 und der bekannten gelben Farbe. Er leitet die Wärme und die Elektrizität sehr wenig und dient deshalb auch als Isoliermaterial. Durch Reibung wird er stark elektrisch. Das beste Lösungsmittel ist Schwefelkohlenstoff, der auf 100 Tle. bei + 15° 37,15, bei 22° 46,05, bei 55° 181,34 Tle. Schwefel aufnimmt. Bei 114,4° schmilzt der  $\alpha$ -Schwefel zu einer öligen, gut beweglichen gelben Flüssigkeit. Läßt man diese langsam zur Hälfte erstarren und gießt den flüssig gebliebenen Teil nach Durchbohrung der oberen Rinde ab, so findet man den Hohlraum mit sehr langen, dünnen, fast farblosen, monoklinen Prismen von  $\beta$ -Schwefel, spez. Gew. 1,957 bei 25°, bedeckt.

Dieser  $\beta$ -Schwefel ist unter gewöhnlichem Druck abwärts bis 95,6° stabil, unterhalb dieser Temperatur geht er in Berührung mit einem Kristall von  $\alpha$ -Schwefel bald in diesen über. Für sich allein wandelt er sich infolge freiwilliger Keimbildung früher oder später im gleichen Sinne um.  $\alpha$ -Schwefel geht oberhalb 95,6° in Berührung mit  $\beta$ -Schwefel in diesen über. Man nennt den das Existenzgebiet dieser beiden Formen vermittelnden Temperaturpunkt einen Umwandlungs- oder Übergangspunkt. Unter erhöhtem Druck steigt dieser für 1 Atm. um 0,05°. Die beim Übergange von  $\alpha$ - in  $\beta$ -Schwefel verbrauchte bzw. bei der Umkehr entwickelte Wärme beträgt für 32 g Schwefel 0,64 Cal.

Aus heiß gesättigten Lösungen von Schwefel in Terpentinöl, Benzol und dergleichen, sowie bei langsamer Diffusion wässriger Lösungen von Natriumthiosulfat und Kaliumbisulfat erhält man nach Muthmann eine zweite Form des monoklinen Schwefels in Gestalt von perlmutterglänzenden schwach gelblichweißen Blättchen.

Erhitzt man den geschmolzenen Schwefel oberhalb 160°, so färbt er sich braun, wird zunehmend zähflüssiger, bei 200° dunkelbraun und ganz zähe wie Harz, bei 400° aber wieder dünnflüssig bis zum Siedepunkt von 444,5°.

Man unterscheidet hiernach im geschmolzenen Schwefel zwei flüssige Zustände, die teilweise miteinander mischbar sind, öfters aber in getrennten Schichten sich überlagern, nämlich  $S_2$ , der zwischen dem Schmelzpunkt und 160° vorherrscht, und  $S_4$  oberhalb 160°. Diese beiden Schwefelarten haben in Lösungsmitteln, wie z. B. in Triphenylmethan, voneinander unabhängige Löslichkeitskurven. Die Löslichkeit des gelben dünnflüssigen  $S_2$  nimmt zu, die von braunem dickflüssigen  $S_4$  nimmt ab mit steigender Temperatur. Die

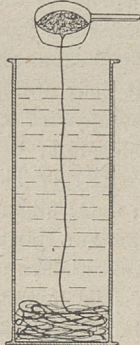


Ausdehnung von  $S_{\mu}$  fällt rasch von 154 bis  $160^{\circ}$ , die von  $S_{\mu}$  nimmt von  $160^{\circ}$  an schnell zu.

Wird reiner, frisch destillierter Schwefel in einem Reagenzglas so hoch erhitzt, bis er viskos wird, so kann die Trennung in diese beiden Phasen beim Abkühlen leicht beobachtet werden; der untere Teil geht zuerst in die blaßgelbe Form über. Die zunächst sehr deutliche Grenze zwischen dieser Form und der dunkelbraunen oben liegenden steigt in dem Rohre allmählich in die Höhe (Smith und Holmes).

Gießt man hoch erhitzten oder destillierten Schwefel als dünnen Strahl in kaltes Wasser, Fig. 51, so erhält man eine plastische gelbe bis braune Masse, die sich ähnlich wie Kautschuk anfühlt und auch eine beträchtliche Elastizität besitzt.

Fig. 51.



Darstellung  
von plastischem  
Schwefel.

Diese in der Hitze entstandenen Schwefelformen, wie auch die Schwefelblumen und die Schwefelabscheidungen aus Schwefelwasserstoff, Thiosulfat, Polysulfiden, Chlorschwefel, enthalten meist beträchtliche Mengen des in Schwefelkohlenstoff unlöslichen amorphen  $\gamma$ -Schwefels.

Während der rhombische  $\alpha$ - und der monokline  $\beta$ -Schwefel aus  $S_8$ -Molekülen bestehen, wie die Siedepunkterhöhung in Schwefelkohlenstoff und die Gefrierpunktniedrigung in Bromoform ergeben, fand E. Beckmann für den amorphen  $\gamma$ -Schwefel das Molekulargewicht  $S_8$  bis  $S_6$ , und zwar aus der Schmelzpunktniedrigung der Lösungen des amorphen Schwefels in kristallisiertem Schwefel. In geschmolzenem Schwefel überwiegen zunächst die hellgelben  $S_8$ -Moleküle, die mit steigender Temperatur mehr und mehr in die tiefbraunen  $S_6$ -Moleküle zerfallen. Diese liefern durch Zusammenlagerung mit  $S_8$ -Molekülen den zähflüssigen Schwefel. Oberhalb  $160^{\circ}$  wird die Farbe tiefer braun, weil dann zunehmend  $S_6$ -Moleküle im Überschuß für die  $S_8$ -Moleküle auftreten, also frei bleiben. Hiermit hängt auch die oben erwähnte Bildung von zwei getrennten Schichten zusammen. Beim Siedepunkt entweichen überwiegend  $S_6$ -Moleküle neben  $S_8$ -Molekülen, oberhalb  $860^{\circ}$  existieren fast nur noch  $S_2$ -Moleküle.

Wie schon vorhin erwähnt wurde, sind alle diese Formen bei gewöhnlicher Temperatur unbeständig und gehen in den rhombischen  $\alpha$ -Schwefel über, am schnellsten nach kurzem Erwärmen auf  $60$  bis  $80^{\circ}$ .

Ohne Spaltung des Moleküls geht der Schwefel in einige kristallisierte Verbindungen mit Jodiden über. So wurden z. B. erhalten Schwefeljodoform,  $CJ_3H \cdot 3S_8$ , hellgelbe Prismen,  $C_2J_4 \cdot 4S_8$ , gelbe Tafeln,  $AsJ_2 \cdot 3S_8$ , orangefarbene Prismen,  $SbJ_3 \cdot 3S_8$ , desgleichen (V. Auger).

**Kolloider Schwefel.** Wird der Schwefel in Gegenwart von Wasser aus seinen Verbindungen frei gemacht, so tritt er bisweilen als kolloider Schwefel in so feiner Verteilung auf, daß er, mit den Wassermolekülen zusammen adsorbiert, in Lösung bleibt.

Leitet man nach Sven Odén einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoff in eine möglichst konzentrierte kalte Schwefligsäurelösung und koaguliert dann mit Kochsalz, so ist dieser Schwefel danach in reinem Wasser löslich und liefert ein beständiges Sol (kolloide Lösung).



Aus Natriumthiosulfat erhält man löslichen Schwefel, wenn man auf die möglichst konzentrierte Lösung konzentrierte Schwefelsäure wirken läßt, dann rasch abkühlt und durch Kochsalzlösung den Schwefel koaguliert. Diese Fällung wird mit reinem Wasser bei  $80^{\circ}$  behandelt und das Sol durch Zentrifugieren vom unlöslichen Schwefel getrennt. Mit zunehmender Teilchengröße geht die in der Durchsicht hellgelbe Farbe der Sole in milchige bis rötliche Trübung und schließlich in purpurn- bis blaugefärbte Suspensionen über. Im reflektierten Licht zeigen die stärkst dispersen (vom feinsten Verteilungsgrad) Sole eine grüne Färbung, die weniger dispersen eine bläuliche.

Sehr schön kann man nach R. E. Liesegang die Farben des kolloiden Schwefels sichtbar machen durch Auftropfen von 20 proz. Zitronensäure auf eine Gallertschicht aus 15 cem 10 proz. Gelatinelösung und 5 cem 20 proz. Natriumthiosulfatlösung. Der beim Eindringen der Säure entstehende Kreis ist in der Aufsicht weiß, erscheint aber im durchfallenden Licht lila, ultramarinblau bis sattgrün, je nach der Schiefe der Durchsicht.

Nach J. Hoffmann beruht auch die Farbe der aus Ton und Schwefelnatrium erhaltenen Ultramarine, desgleichen der aus Borax erhaltenen Borultramarine auf der Gegenwart von blauem, kolloidem Schwefel, ebenso die blauen Lösungen von Schwefel in Schwefeltrioxyd, in Phosphorpentoxyd und in schmelzendem Cyankalium.

Vielleicht spielt der kolloide Schwefel auch eine wichtige Rolle hinsichtlich der Färbung der neuerdings in großer Zahl durch Schmelzen von verschiedenartigen organischen Stoffen mit Schwefel und Schwefelalkalien dargestellten technisch wichtigen Schwefelfarben.

In chemischer Hinsicht sind zum Unterschied von dem kristallinen Schwefel alle fein verteilten Sorten des amorphen Schwefels durch die Fähigkeit ausgezeichnet, unter dem Einfluß von Wasser und Luft, namentlich schnell bei  $60$  bis  $80^{\circ}$ , Schwefelsäure zu bilden.

**Verbindungen des Schwefels.** Wie später an dem periodischen System der Elemente gezeigt werden kann, ist der Schwefel das Homologe des Sauerstoffs, und in der Tat besteht eine gewisse, aber nur rein formale Übereinstimmung zwischen ihren Verbindungen insofern, als der Schwefel gleich dem Sauerstoff gegen Wasserstoff und Metalle zweiwertig auftritt und diesen bisweilen ersetzen kann. Dem Verhalten nach sind aber selbst die einfachsten analogen Verbindungen nicht miteinander zu vergleichen, wie die Unterschiede zwischen Schwefelwasserstoff und Wasser sogleich zeigen werden.

### Schwefelwasserstoff, $\text{SH}_2$ ,

früher auch Hydrothionsäure genannt,

Siedepunkt  $-61,8^{\circ}$ , Schmelzpunkt  $-83^{\circ}$ , kritische Temperatur  $+100^{\circ}$ , wird bei Zimmertemperatur durch 17 Atm. Druck verflüssigt, spezifisches Gewicht des flüssigen Schwefelwasserstoffs bei  $-60^{\circ} = 0,86$ . 1 Liter gasförmiger Schwefelwasserstoff wiegt bei  $0^{\circ}$  und 760 mm Druck 1,526 g. Molekulargewicht  $= 34,07$ . Dielektrizitätskonstante  $= 5,9$  bei  $10^{\circ}$ .

Schwefelwasserstoff findet sich in vielen Quellen infolge einer Reduktion von Gips zu Schwefelcalcium und Zersetzung dieses Sulfides durch Kohlensäure:  $\text{CaS} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{SH}_2$ , so bei Aachen, Heilbrunn, Tölz, Leopoldshall, Aschersleben, Leukerbad, Monmorency, Bagnères, wo seit alters diese Schwefelwässer als Heilmittel für Hautkrankheiten



gebraucht werden. Auch die vielfach anzutreffenden Ortsnamen, wie Faulenbach, Faulenberg, beziehen sich auf das Vorkommen von Schwefelwasserstoff, weil dieser den charakteristischen Geruch nach faulen Eiern besitzt, wie denn allgemein bei der Fäulnis pflanzlicher und insbesondere tierischer Stoffe der Schwefel aus den Eiweißstoffen in Schwefelwasserstoff übergeht.

Aus den Elementen entsteht dieses Gas durch mehrtägiges Erhitzen auf 300° ziemlich vollständig, schneller beim Überleiten von Schwefeldampf und Wasserstoff über poröse Stoffe, wie Bimsstein und Kieselerde, doch stets nur träge im Vergleich mit dem sehr großen Bildungsbestreben des analog zusammengesetzten Wassers.

Das hängt zusammen mit der auffallend geringen Wärmeentwicklung bei der Bildung von Schwefelwasserstoff:  $H_2 + S \text{ fest} = SH_2 \text{ gasförmig} + 2,7 \text{ Cal.}$  bzw.  $H_2 + S \text{ gasförmig} = H_2S \text{ gasförmig} + 7,2 \text{ Cal.}$

Wenn demnach aus 32 g gasförmigem Schwefel und 2 g Wasserstoff 34 g Schwefelwasserstoff entstehen, so geschieht dies mit einer Wärmeentwicklung, die nur den achten Teil von der bei der Bildung von 18 g Wasser auftretenden ausmacht.

Meist stellt man den Schwefelwasserstoff aus Einfachschwefeleisen und roher Salzsäure im Kippschen Apparat dar:  $FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$ , wobei aber aus dem beigemengten Eisen stets etwas freier Wasserstoff mit entwickelt wird; doch schadet dies für die meisten Verwendungen nicht. Ganz reinen Schwefelwasserstoff erhält man bei der analogen Zersetzung von Schwefelbaryum oder Schwefelantimon.

Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses Gas, das, wie schon erwähnt, nach faulen Eiern riecht und, in konzentrierter Form eingeatmet, fast ebenso schnell tötet wie Blausäuregas. Doch sind wie bei diesem die unterhalb der tödlichen Grenze eintretenden Vergiftungserscheinungen zunächst nur vorübergehend und verschwinden beim Einatmen von frischer Luft wieder. Auch ist der Geruch so intensiv, daß man den Schwefelwasserstoff noch in der 100 000 fachen Verdünnung mit Luft wahrnimmt, wo eine beträchtliche Giftwirkung nicht mehr zu befürchten ist. Immerhin schädigt tagelanges Einatmen des verdünnten Gases durch Zerstörung des roten Blutfarbstoffs, weshalb in analytischen Laboratorien, wo dauernd mit Schwefelwasserstoff gearbeitet werden muß, für gute Lüftung zu sorgen ist.

Leitet man Schwefelwasserstoff in Blut ein, so verliert dieses bald die rote Farbe und färbt sich schmutzig graugrün.

Wie nach seiner Zusammensetzung zu erwarten steht, verbrennt der Schwefelwasserstoff nach Berührung mit einer Flamme, auch schon mit einer glühenden Kohle an der Luft, und zwar mit blauer Flamme. Hierbei wird der Wasserstoff zu Wasser und der Schwefel zu schwefliger Säure oxydiert:  $2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2$ .

Bei beschränktem Luftzutritt findet nur Wasserbildung statt, und der Schwefel wird als solcher ausgeschieden.



Füllt man z. B. einen Glaszylinder mit dem Gas und zündet dieses an, so schlägt sich an den Wänden unverbrannter amorpher Schwefel nieder. Besonders auffällig gestaltet sich der Versuch in folgender Weise. Man läßt den aus einem Kippschen Apparat entströmenden Schwefelwasserstoff aus einem Glasrohr brennen, das mit ersterem durch einen längeren Schlauch verbunden ist, und berührt mit der Spitze der blauen Flamme die Oberfläche des Wassers in einer möglichst weiten Glasschale. Es bilden sich dann Ringe von amorphem Schwefel auf dem Wasser, und durch Bewegen der Flamme lassen sich auf dem Wasser seltsam verschlungene Zeichnungen hervorrufen.

Diese nur teilweise Verbrennung des Schwefelwasserstoffs hängt zusammen mit der bei höheren Temperaturen eintretenden Spaltung in Wasserstoff und Schwefeldampf. Nach G. Preuner erreicht diese Dissoziation bei Atmosphärendruck folgende prozentische Werte:

	227°	427°	627°	827°	1047°	1237°	1527°	1727°
Proz. Dissoziation	0,023	0,26	2,3	9,1	24	40,9	64,8	76,1.

Sehr heftig wird der Schwefelwasserstoff von rauchender Salpetersäure oxydiert, so daß beim Eintropfen derselben in einen mit dem Gas gefüllten Zylinder unter Verpuffung freier Schwefel neben Wasser, Schwefelsäure und Stickoxyden gebildet wird.

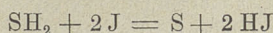
Auch Chlor und Brom wirken sehr energisch auf Schwefelwasserstoff ein unter Bildung von Salzsäure, Bromwasserstoff und freiem Schwefel, der sich weiterhin mit Chlor und Brom verbindet.

In Wasser löst sich der Schwefelwasserstoff bei Zimmertemperatur (15°) zu 3,2 Vol. auf 1 Vol. Wasser. Dieses Schwefelwasserstoffwasser reagiert gegen Lackmuspapier schwach sauer; die Säurestärke ist geringer als die der Kohlensäure, weshalb diese aus den Alkalisalzen den Schwefelwasserstoff teilweise verdrängt.

Man nennt die Salze des Schwefelwasserstoffs Sulfide und unterscheidet normale Sulfide, wie  $\text{Na}_2\text{S}$ , und Hydrosulfide, wie  $\text{NaSH}$ . Diese wie die analogen Ammoniumsulfide erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die betreffenden Lösungen der freien Alkalien und verwendet sie als wichtige analytische Reagenzien.

Schon an der Luft wird das Schwefelwasserstoffwasser unter Abscheidung von zunächst milchigweißem amorphem Schwefel oxydiert, wie dies schon beim Vorkommen von Schwefel in sedimentären Schichten besprochen wurde. Läßt man Schwefelwasserstoff und Luft in einem größeren Glaskolben über feuchter Baumwolle stehen, so geht die Oxydation schließlich bis zu Schwefelsäure.

Es ist demnach fast überflüssig, zu bemerken, daß alle stärkeren Oxydationsmittel den Schwefelwasserstoff angreifen. Maßanalytisch bestimmt man den Gehalt wässriger Lösungen aus dem Verbrauch an einer Jodlösung von bekannter Konzentration in Gegenwart von Natriumbicarbonat, wobei nach der Gleichung





neben freiem Schwefel Jodwasserstoff entsteht, der vom Bicarbonat gebunden wird.

Mit Schwermetallen bildet der Schwefelwasserstoff meist sehr beständige und intensiv gefärbte Verbindungen, sowohl beim Überleiten über die freien Metalle in der Hitze als auch beim Einleiten in die Lösungen der betreffenden Salze. So werden aus saurer Lösung unter Verdrängung der sonst viel stärkeren Mineralsäuren, wie Salzsäure oder Schwefelsäure, gefällt: gelbes Arsen-, Zinn-, Cadmiumsulfid, orangefarbenes Antimonsulfid; schwarzes Blei-, Kupfer-, Quecksilber-, Silbersulfid; dagegen werden Eisen, Zink, Mangan nur aus alkalischer Lösung, am besten mittels Schwefelammon, als Sulfide gefällt. Ein Teil der ersteren, nämlich Schwefelarsen, -zinn und -antimon, lösen sich in Schwefelammonium oder Schwefelnatriumlösungen zu Sulfosalzen, die den Sauerstoffsalzen dieser Säuren entsprechen, z. B.  $\text{AsS}_3(\text{NH}_4)_3$  entspricht  $\text{AsO}_3(\text{NH}_4)_3$  oder  $\text{SnS}_3\text{Na}_2$  entspricht  $\text{SnO}_3\text{Na}_2$ .

Auf diesem Verhalten der wichtigsten Metalle gegen Schwefelwasserstoff bzw. gegen Schwefelammonium beruhen die wesentlichsten Trennungsmethoden der analytischen Chemie.

Um die Bildungsenergie der Sulfide zu veranschaulichen, erhitzt man in einem 250-ccm-Rundkölbchen Schwefel zum Sieden und wirft unechtes Blattgold oder Blattkupfer in den Dampf. Beide verbrennen mit tiefrotem Licht zu den Sulfiden. Gepulvertes Eisen, *Ferrum limatum*, gibt glänzende Lichtfunken, und brennendes Natrium glüht im Schwefeldampf mit blendender Lichtentwicklung und starker Wärmeentwicklung, so daß das Glas meistens zerspringt.

Zum Nachweis von Schwefelwasserstoff gebraucht man meistens mit essigsauerm Blei getränktes Papier, sogenanntes Bleipapier, das sich zunächst bräunt, dann schwärzt unter Bildung von Schwefelblei.

Sehr empfindlich ist der Nachweis mittels Nitroprussidnatrium (s. unter Eisen), das in Gegenwart von etwas Ammoniak oder Soda eine vergängliche schön violette Färbung hervorruft.

Die geringsten Spuren von Schwefelwasserstoff, wie sie in Wohnräumen vorhanden sind, machen sich durch die allmähliche Schwärzung von Silbergegenständen bemerklich.

### Polyschwefelwasserstoff, Polysulfide.

Wie die Molekulargröße des freien Schwefels:  $\text{S}_8$  bei gewöhnlicher Temperatur,  $\text{S}_6$  bei mittleren und  $\text{S}_2$  bei hohen Temperaturen, beweist, haben die Schwefelatome eine im Vergleich mit dem Sauerstoff bedeutend gesteigerte Fähigkeit, sich untereinander zu verbinden. Diese bleibt unter Umständen auch noch bestehen, wenn andere Elemente sich mit dem Schwefel verbinden, und es kommen so Gebilde zustande, in denen kettenförmig aneinander hängende Schwefelatome enthalten sind.

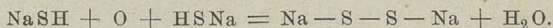
Kocht man z. B. die Lösungen von Schwefelnatrium oder Schwefelcalcium in Wasser bzw. Alkohol mit Schwefel, so entstehen die gelben bis rotgelben Polysulfide, wie  $\text{Na}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_4$  usw. Als obere Grenze dieser



Sättigung mit Schwefel sind wohl die Verbindungen  $\text{Na}_2\text{S}_7$  bzw.  $\text{CaS}_7$  zu betrachten; doch nimmt die Beständigkeit von  $\text{Na}_2\text{S}_4$  bzw.  $\text{CaS}_4$  an sehr beträchtlich ab. Man benennt diese Polysulfide nach der Zahl der gebundenen Schwefelatome als Disulfide, Trisulfide, Tetra-, Penta-, Heptasulfide.

Einige von diesen Polysulfiden, wie z. B. die Calciumpolysulfide, geben schon beim Waschen mit Schwefelkohlenstoff den größeren Teil des lose gebundenen Schwefels wieder ab, so daß schließlich nur das Disulfid hinterbleibt.

Die einfachsten Vertreter dieser Klasse, nämlich die Disulfide, wie  $\text{Na}_2\text{S}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ ,  $\text{CaS}_2$ , entstehen aus den wässrigen Lösungen der Hydro-sulfide durch Oxydation an der Luft:



Auf der gelben Farbe beruht die Bezeichnung gelbes Schwefelnatrium bzw. gelbes Schwefelammonium, zum Unterschied vom farblosen Monosulfid,  $\text{Na}_2\text{S}$  bzw.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

Säuert man die Lösungen der Polysulfide mit stärkeren Säuren an, so wird nicht der entsprechende Polyschwefelwasserstoff frei, sondern dieser zerfällt in den einfachen Schwefelwasserstoff und feinst verteilten amorphen, öfters auch kolloiden Schwefel. Es entsteht eine weiße milchige Trübung, die als Schwefelmilch, Lac sulfuris, bei gewissen Hauterkrankungen Anwendung findet. Läßt man aber umgekehrt die Lösung des Polysulfids zu überschüssiger 20- bis 25proz. Salzsäure fließen, so wird dieser Zerfall durch die dauernd saure Reaktion verhindert, und es bilden sich ölige Tröpfchen, die allmählich als dickes schweres Öl sich am Boden des Gefäßes ansammeln.

Aus diesem rohen Wasserstoffpolysulfid haben J. Bloch sowie R. Schenck durch Destillieren unter vermindertem Druck das Hydrodisulfid,  $\text{H}_2\text{S}_2$ , als blaßgelbe, bewegliche Flüssigkeit isoliert, vom Siedepunkt  $+75^\circ$  unter Atmosphärendruck, spez. Gew. 1,376, sowie das Hydrotrisulfid,  $\text{H}_2\text{S}_3$ , als hellgelbe, bei tiefer Temperatur farblose Flüssigkeit vom Schmelzpunkt  $-53^\circ$  und dem spez. Gew. 1,5 bis 1,6 (bei  $15^\circ$ ). Der Geruch dieses Trisulfids ist kampferähnlich, mit schwefligem Beigeschmack. Im Licht, wie auch beim Erwärmen, sowie durch Wasser, besonders in Gegenwart von Alkalien Spuren, erfolgt Zersetzung in amorphen Schwefel und Schwefelwasserstoff.

Vom Hydrotetrasulfid leitet sich ein sehr schön rot gefärbtes kristallisiertes Produkt ab, nämlich das Cuproammoniumsalz,  $\text{Cu} - \text{S} - \text{S} - \text{S} - \text{S} - \text{NH}_4$ , das man nach K. A. Hofmann wie auch nach H. Biltz aus stark ammoniakalischer mit Schwefel gesättigter Ammoniumpolysulfidlösung durch vorsichtigen Zusatz von Kupferacetatlösung in der Kälte erhält.

In den Alkalipolysulfiden wirkt die Anhäufung von Schwefelatomen schon stark farbgebend, indem diese im festen und gelösten Zustande intensiv orangegeb erscheinen. Erwärmt man nun die Lösungen von Polysulfiden in Alkoholen, Aceton, Glykol, Glycerin u. dgl., so tritt eine blaue Farbe auf, wenn die Polysulfide auf den Punkt des Zerfalls gebracht sind, d. h. wenn die Schwefelbindungen so weit abgeschwächt sind, daß die Schwefelatome im Begriffe stehen, sich aus der Verbindung loszulösen. Dieser besondere Zustand der Schwefelatome wird durch das Lösungsmittel fixiert und kann, je nach der Konzentration und der Temperatur der Polysulfidlösung, alle Farben erzeugen, wobei mit Zunahme der Aufteilung (des Dispersitätsgrades) die Farbe im durchfallenden Licht sich von rot  $\rightarrow$  orange  $\rightarrow$  gelb  $\rightarrow$  grün-gelb  $\rightarrow$  farblos und im reflektierten Licht von grünblau  $\rightarrow$  blau  $\rightarrow$  tiefblau  $\rightarrow$  violett  $\rightarrow$  ultraviolett verschiebt (P. v. Weimarn). Diese Erscheinungen stehen in engstem Zusammenhang mit dem Auftreten von kolloidem Schwefel (s. dort) und erklären die früher rätselhaften Färbungen der Ultramarine.



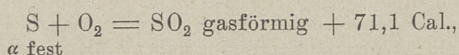
### Schwefeldioxyd, $\text{SO}_2$ , Schwefligsäureanhydrid.

Siedepunkt  $-8^\circ$ , Schmelzpunkt  $-73^\circ$ , spezifisches Gewicht des flüssigen 1,46 bei  $-8^\circ$ , Molekulargewicht 64,06. Gasdichte 2,264, Luft = 1; 1 Liter des Gases wiegt 2,8998 g bei  $0^\circ$  und 760 mm; kritische Temperatur  $+157^\circ$ .

**Vorkommen.** Dieses Gas wird von manchen Vulkanen, wie Ätna, Vesuv, in beträchtlichen Mengen entwickelt und bildet sich stets als erstes Produkt der Verbrennung von Schwefel oder Schwefelmetallen.

**Darstellung.** Leitet man Luft oder Sauerstoff über erwärmten Schwefel, so bildet sich schon vor der Entzündung Schwefeldioxyd, Entflammung tritt aber in Luft bei  $261^\circ$  ein. Auf dieser im Vergleich mit den meisten anderen brennbaren Stoffen auffallend niedrigen Entzündungstemperatur beruht die seit alters bekannte Verwendung des Schwefels zur Feuerbereitung, und das griechische Wort für Schwefel:  $\theta\epsilon\iota\omicron\nu$  heißt so viel wie überirdisch, übernatürlich himmlisch, göttlich, womit ausgedrückt wurde, daß der Schwefel das göttliche Feuer dem Menschen übermittelt.

Obwohl bei der Verbrennung des Schwefels viel Wärme entwickelt wird:

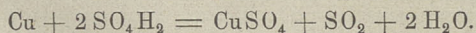


erlischt die blaue Schwefelflamme doch leicht bei stärkerer Luftströmung. In reinem Sauerstoff dagegen erfolgt die Verbrennung sehr energisch mit glänzend blauer Lichtentwicklung.

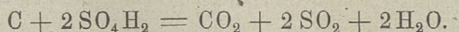
Der bei der Verbrennung des Schwefels auftretende allbekannte stechende, zum Husten reizende Geruch ist dem Schwefeldioxyd eigentümlich und ist hinreichend intensiv, um dieses Gas ohne weiteres auch in starker Verdünnung zu erkennen.

Im Laboratorium stellt man das Schwefeldioxyd am bequemsten dar durch Eintropfen von konzentrierter Schwefelsäure in die käufliche konzentrierte 40- bis 50proz. Natriumbisulfatlösung und reinigt das Gas durch Waschen mit Wasser oder, zum Trocknen, mit konzentrierter Schwefelsäure.

Bisweilen reduziert man auch konzentrierte Schwefelsäure in der Hitze mit Kupferspänen, wobei zwischendurch Schwefelkupfer und Cuprosulfat auftreten, die dann von der Schwefelsäure oxydiert werden, so daß endlich die Gleichung gilt:



Beim Kochen von Holzkohle mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht gleichfalls Schwefeldioxyd, aber gemischt mit Kohlendioxyd:

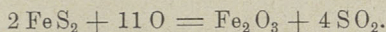


In der Technik gewinnt man außer durch Verbrennen von Schwefel große Mengen Schwefeldioxyd durch Erhitzen schwefelhaltiger Erze



an der Luft (Rösten), z. B. von Bleiglanz, PbS, Zinkblende, ZnS, Kupferkies, CuFeS<sub>2</sub>, und namentlich durch Verbrennen von Eisenkies (Pyrit), FeS<sub>2</sub>.

Dieser entwickelt hierbei genügend Wärme, um nach dem Erhitzen auf 350 bis 400° bei hinreichendem Luftzutritt ohne äußere Wärmezufuhr von selbst weiter zu brennen:



Hierzu bedient man sich entweder des älteren Malétra-Ofens, in welchem der Kies dem von unten eintretenden Luftstrom entgegen über etagenförmig aufeinander gelagerte Roste geschaufelt wird, oder des neueren Herreshoff-Ofens, der, von einer zentral angebrachten senkrechten Welle aus betrieben, den brennenden Kies auf einem schraubenförmigen Gang von oben nach unten gleichfalls dem Luftstrom entgegen bewegt. Ein solcher mechanischer Röstofen kann an einem Tage 2500 kg Kies abbrennen.

Wie schon bei der Besprechung des Schwefels erwähnt worden ist, verbrauchte die deutsche Industrie vor dem Kriege jährlich gegen 1 650 000 t Eisenkies, der, in solcher Weise abgeröstet, Eisenoxyd für die Eisenindustrie und Schwefeldioxyd für chemische Zwecke abgibt.

Abgesehen von der vielseitigen technischen Verwertung des Schwefeldioxyds muß dieses Gas stets in irgendeiner Form nutzbar gemacht werden, weil es, in die atmosphärische Luft gelangend, weithin den Pflanzenwuchs zerstört. Insbesondere die Nadelhölzer sind der giftigen Wirkung der schwefligen Säure ausgesetzt, weil sie auch im Winter ihre grünen assimilierenden Teile tragen. An diesen haftet bei den tieferen Temperaturen der Jahreszeiten eine Feuchtigkeitsschicht, in der sich das Schwefeldioxyd sammelt und so konzentrierter einwirken kann als im trockenen Sommer.

Alle mit Stein- oder Braunkohlen betriebenen Feuerungen entwickeln infolge des Schwefelgehaltes dieser Brennstoffe schweflige Säure, so daß in der Nähe großer Städte die Nadelholzwaldungen zusehends absterben. Besonders empfindlich ist die Eibe, die nur noch in einzelnen, weit abliegenden Wäldern sich zum Baum entwickeln kann, in bewohnten Gegenden aber nur noch strauchartig zu finden ist.

Von der Giftwirkung des Schwefeldioxyds macht man Gebrauch zum Ausräuchern von Wein- und Bierfässern, indem man in diese einen brennenden Schwefelfaden hängt, um die Spaltpilze zu töten, sowie zum Desinfizieren von Wohnräumen, in denen Keime von Scharlach, Masern, Diphtherie zu vermuten sind. Gegen Lungentuberkulose verwendet man Schwefeldioxyd öfters als Heilmittel, indem man dieses Gas so stark mit Luft verdünnt einatmen läßt, daß der Hustenreiz nicht mehr nachteilig wird.

Das Schwefeldioxyd läßt sich bei 15 bis 20° schon durch einen Druck von 4 bis 5 Atm. verflüssigen und verbraucht bei der Verdampfung unterhalb 0° 95 Cal. für 1 kg, so daß man hierdurch aus-



giebige Vorkühlung für nachfolgende Verflüssigung noch niedriger siedender Gase erreicht. Beim Durchleiten von Luft durch flüssiges Schwefeldioxyd sinkt die Temperatur auf  $-50^{\circ}$ .

Flüssiges Schwefeldioxyd ist nach Walden ein vorzügliches Lösungsmittel für anorganische und organische Stoffe. Viele Salze, wie Bromkalium, Jodkalium, Eisenchlorid, leiten in dieser Lösung den elektrischen Strom mindestens ebenso gut wie in Wasser.

Infolge der bedeutenden Bildungswärme ist das Schwefeldioxyd nur durch besonders kräftige Reduktionsmittel, wie Magnesium, Aluminium, Kalium, Natrium, Calcium, in der Hitze reduzierbar und kann die Verbrennung von Holz, Kohle und dergleichen nicht unterhalten. Deshalb kann man Schornsteinbrände, in denen der Ruß in Brand bzw. Glut geraten ist, dadurch löschen, daß man unten Schwefel abbrennt, wodurch der Sauerstoff der Luft verbraucht und weiterhin diese von dem entwickelten Schwefeldioxyd verdrängt wird.

Wasser löst bei  $0^{\circ}$  80 und bei  $20^{\circ}$  40 Raumteile Schwefeldioxydgas unter Bildung von schwefliger Säure,  $\text{SO}_2\text{H}_2$ . Diese reagiert stark sauer, zerfällt aber beim Kochen vollständig in gasförmiges Schwefeldioxyd und Wasser.

Die schweflige Säure ist ein gutes Bleichmittel für Seide, Wolle, Flachs, Jute, Hanf und insbesondere für Stroh, weshalb sie in der Strohhutindustrie viel gebraucht wird. Diese Bleichung beruht auf der Fähigkeit der schwefligen Säure und ganz besonders ihrer sauren Salze, der Bisulfite, sich an die natürlichen Farbstoffe anzulagern, wodurch die Farbe verschwindet und meist lösliche, durch Wasser abwaschbare Verbindungen entstehen. So werden unter anderen auch der Farbstoff der roten Rübe, des Gartenfuchsschwanzes sowie die künstlichen Farbstoffe Fuchsin, Rosolsäure und dergleichen gebleicht. Erwärmt man danach z. B. die so entfärbte Fuchsinlösung mit verdünnter Salzsäure, so entweicht die schweflige Säure, und die rote Farbe kommt wieder zum Vorschein.

Sehr wichtig ist diese Eigenschaft der schwefligen Säure, zumal der Bisulfite, für die Gewinnung von Cellulose aus Holzfasern, dem sogenannten Sulfitzellstoff. Hierzu gebraucht man die wässrige Lösung von Calciumbisulfit, wie man sie durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Kalkmilch erhält. Diese löst die inkrustierenden Ligninstoffe auf und läßt reine Cellulose zurück. Die abfallenden Sulfitlaugen konnten bis jetzt leider nicht in geeigneter Weise verwertet werden und bilden einen sehr üblen Ballast der Papierfabriken, den man nicht ohne umständliche Klärungsverfahren in die Flüsse ablassen darf, weil sonst alles tierische Leben zerstört wird.

Die in chemischer Hinsicht hervorstechendste Eigenschaft der schwefligen Säure ist ihre Fähigkeit, reduzierend zu wirken. Sie reduziert Permanganatlösung, Bichromatlösung, löst unter Reduktion Braunstein, fällt aus Quecksilberchloridlösungen weißes unlösliches Quecksilberchlorür, später auch metallisches Quecksilber, fällt aus Gold-



chloridlösungen alsbald lehmfarbenes amorphes Gold. Leitet man über fein verteiltes Bleidioxyd Schwefeldioxyd, so bildet sich unter Erglühen Bleisulfat. Chlor- oder Bromwasser oxydieren augenblicklich zu Schwefelsäure und werden selbst zu den Wasserstoffsäuren reduziert:

$$\text{Cl}_2 + \text{SO}_3\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4\text{H}_2 + 2\text{HCl}.$$

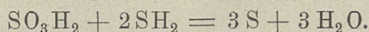
Auch das Jod wird in Gegenwart von Natriumbicarbonat glatt zu Jodwasserstoff reduziert, woraus sich nach dem Jodverbrauch der Gehalt an schwefliger Säure bestimmen läßt.

Zum Nachweis der schwefligen Säure wie auch des Schwefeldioxyds dient mit Mercuronitratlösung befeuchtetes Papier, das hiervon unter Ausscheidung von fein verteiltem Quecksilber gebräunt und dann geschwärzt wird; doch gibt Schwefelwasserstoff eine ganz ähnliche Färbung. Am zuverlässigsten erkennt man das Schwefeldioxyd, wie schon erwähnt wurde, an seinem allbekannten Geruch.

Auch an der Luft oxydieren sich die Lösungen der schwefligen Säure und ihrer Salze zu Schwefelsäure bzw. zu Sulfaten. Merkwürdigerweise wird dieser Vorgang sehr beschleunigt durch die Anwesenheit kleiner Mengen Selen, wie sie aus selenhaltigem Pyrit bisweilen in die Calciumbisulfitlösung gelangen und so deren Verwendbarkeit in den Zellstoffabriken beeinträchtigen.

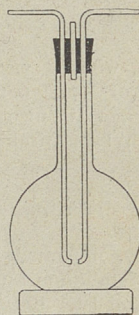
Neben den vorwiegend reduzierenden Wirkungen kann aber die schweflige Säure, ähnlich wie die salpetrige Säure und andere unvollkommene Oxydationsprodukte, auch oxydierend wirken. So oxydiert sie den aus Zink und Salzsäure austretenden Wasserstoff zu Wasser und wird selbst zu Schwefel und auch bis zu Schwefelwasserstoff reduziert. Erwärmt man eine stark salzsaure Lösung von Zinnchlorür und schwefliger Säure, so wird diese zu Schwefelwasserstoff reduziert, der das unter Oxydation gebildete Zinnchlorid als gelbes Zinnsulfid fällt.

Praktisch wichtig ist die oxydierende Wirkung der schwefligen Säure auf den Schwefelwasserstoff, wobei freier Schwefel entsteht:



Bei dieser Regeneration des Schwefels spielt die anfängliche Gegenwart von flüssigem Wasser eine interessante Rolle. Leitet man in dem Apparat (Fig. 52) durch die beiden äußeren Röhren trockenes Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff zusammen, so findet nicht die geringste Einwirkung statt, selbst dann nicht, wenn diese Gase 4 mg Wasserdampf im Liter enthalten. Sowie aber Tröpfchen oder Bläschen von flüssigem Wasser hinzutreten, setzt sich an und in diesen freier Schwefel ab. Es ist dies eine besonders auffällige Bestätigung des

Fig. 52.



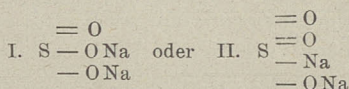
Regeneration von Schwefel  
aus Schwefeldioxyd  
und Schwefelwasserstoff.



alten Satzes der Experimentalchemie: corpora non agunt nisi fluida sive soluta, d. h. die Stoffe reagieren nur im flüssigen oder gelösten Zustande.

Die schweflige Säure ist eine ziemlich schwache zweibasische Säure, deren vollständige Salze, wie  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , man Sulfite, deren saure Salze, wie  $\text{NaHSO}_3$ , man Bisulfite nennt. Durch Salzsäure oder Schwefelsäure wird, zumal in der Wärme, hieraus die schweflige Säure verdrängt, wobei unter Aufbrausen Schwefeldioxyd entweicht. Besonders schwer löslich und deshalb charakteristisch sind Baryumsulfid,  $\text{BaSO}_3$ , und Bleisulfid,  $\text{PbSO}_3$ .

Die Struktur der Sulfite kann man im Sinne der beiden Formeln



deuten, wobei I vierwertigen, II sechswertigen Schwefel enthält.

Auf Grund der Umsetzung schwefligsaurer Salze mit Bromäthyl,  $\text{BrC}_2\text{H}_5$ , ist Formel II entschieden zu bevorzugen. Man findet nämlich, daß hierbei ein Äthyl in direkte Bindung mit dem Schwefelatom tritt, indem Verbindungen der Äthansulfonsäure entstehen:  $\text{S} - \text{C}_2\text{H}_5$ , woraus man zurück-

schließt, daß auch das von der Äthylgruppe ersetzte eine Wasserstoffatom bzw. Metallatom ohne Vermittelung von Sauerstoff unmittelbar an Schwefel gebunden ist. Bei der Einwirkung auf alkoholische Kalilauge reagiert aber das Schwefeldioxyd unter Bildung von Verbindungen, die nach Formel I aufgebaut sind (Rosenheim).

Die Gruppe  $-\text{S} = \text{O}$ , die sich in vielen anorganischen und  $-\text{OH}$

ganz besonders in organischen Verbindungen findet, nennt man die Sulfogruppe und spricht von Sulfonsäuren, z. B. Benzolsulfonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_3\text{H}$ , Äthansulfonsäure,  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{SO}_3\text{H}$ .

### Schwefeltrioxyd, $\text{SO}_3$ , Schwefelsäureanhydrid,

Schmelzpunkt  $+15^\circ$ , Siedepunkt  $46^\circ$ . Kritische Temperatur  $216^\circ$ . Spezifisches Gewicht bei  $11^\circ = 1,944$ .

Das Schwefeltrioxyd wurde Mitte des 15. Jahrhunderts von Basilius Valentinus als philosophisches Salz erwähnt, von Lemerz 1675 durch Erhitzen von entwässertem Eisenvitriol dargestellt und von Scheele 1786 als Anhydrid der Schwefelsäure erkannt.

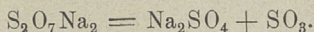
Die arabischen Chemiker stellten durch Glühen von entwässertem Alaun eine Lösung des Anhydrids in Schwefelsäure dar; um das Jahr 1450 entdeckte Basilius Valentinus die Darstellung dieser rauchenden Schwefelsäure durch Glühen des an der Luft oxydierten und in der Wärme entwässerten Eisenvitriols. Dieser nach der Gleichung  $2\text{HOFeSO}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3 + \text{SO}_4\text{H}_2$  verlaufende Vorgang lieferte von da an, zunächst in Böhmen bei Aussig, dann in Nordhausen am Harz, den Bedarf



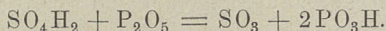
an rauchender Schwefelsäure, die man wegen ihrer ölig dickflüssigen Beschaffenheit Vitriolöl nannte.

Erwärmt man diese rauchende Schwefelsäure, so geht zunächst das Anhydrid,  $\text{SO}_3$ , flüchtig und wird nach wiederholtem Destillieren als farblose, durchsichtige prismatische Kristallmasse erhalten.

Auch die aus den sauren Alkalisulfaten in der Hitze zunächst entstehenden Pyrosulfate liefern beim Glühen Schwefeltrioxyd:

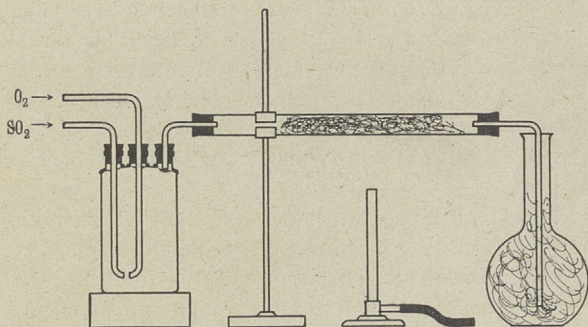


Ferner kann man der Schwefelsäure durch Phosphorpentoxyd Wasser entziehen und so gleichfalls zum Anhydrid gelangen:



Das technische Verfahren beruht auf den Versuchen von Cl. Winkler, der 1875 das Schwefeltrioxyd aus dem Dioxyd und Sauerstoff durch Überleiten über erhitzten Platinasbest gewann.

Fig. 53.

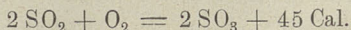


¶ Darstellung von Schwefeltrioxyd am Platinkontakt.

Hierzu leitet man trockenen Sauerstoff und trockenes Schwefeldioxyd durch ein Glasrohr, in dem sich platinierter Asbest befindet. Sobald dieser durch die daruntergehaltene Flamme auf 400 bis 450° erwärmt worden ist, treten dicke weiße Nebel von  $\text{SO}_3$  aus dem Rohr in die vorgelegte Flasche (Fig. 53).

Knietsch von der Badischen Anilin- und Sodafabrik fand gegen Ende des vorigen Jahrhunderts, daß hierzu weder konzentriertes Schwefeldioxyd noch reiner Sauerstoff erforderlich ist, und führte das Kontaktverfahren im großen Maßstabe ein unter Verwendung von schwefeldioxydhaltigen Röstgasen aus dem Pyritofen von etwa 7 Proz.  $\text{SO}_2$ -Gehalt und Luft als Oxydationsmittel.

Die Bildung von Schwefeltrioxyd nach der Gleichung:



entwickelt zwar eine bedeutende Wärmemenge, bedarf aber wegen der Trägheit des Sauerstoffmoleküls der beschleunigenden Wirkung der Wärme. Da jedoch oberhalb 430° das Trioxyd in Sauerstoff und



Schwefeldioxyd zu zerfallen beginnt und bei 900 bis 1000° vollkommen in diesem Sinne zersetzt wird, so muß man noch Kontaktsubstanzen verwenden, die den Prozeß schon bei niedrigeren Temperaturen mit der erforderlichen Geschwindigkeit katalysieren. Hierzu dient auch im großen am besten Platin, das als Platinasbest, platinierter Bimsstein oder platierte Tonkugeln bei 430° eine sehr weitgehende Vereinigung bewirkt. Auch die aus Eisenoxyd bestehenden Kiesabbrände wirken in ähnlicher Weise, doch muß hier die Temperatur des Kontaktes auf nahezu 600° gehalten werden, um die praktisch nötige Geschwindigkeit des Umsatzes zu erreichen. Bei dieser schon wesentlich höheren Temperatur erhält man aber nur ungefähr 70 Proz. des zu erwartenden Schwefeltrioxyds und man muß den Rest aus den abziehenden Gasen in einem kleineren Platinkontaktöfen nochmals umsetzen.

Für jede Temperatur stellt sich ein bestimmter Gleichgewichtszustand ein:  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ , und zwar am Platinkontakt von 400° aufwärts mit praktisch genügender Geschwindigkeit. Je höher die Temperatur steigt, um so mehr rückt die Gleichgewichtslage nach der linken Seite, also nach der Richtung des Zerfalls. Unterhalb 400° würden zwar die Ausbeuten an  $\text{SO}_3$  fast 100 Proz. betragen, aber die Geschwindigkeit des Vorganges ist dann zu gering. Durch Erhöhung der Sauerstoffkonzentration könnte man die rechte Seite, d. h. die Bildung von  $\text{SO}_3$ , begünstigen. Praktisch begnügt man sich mit einem mäßigen Überschuß an Luft.

Da alle Kontaktsubstanzen, insbesondere die Platinmetalle, durch verschiedenartige Fremdstoffe in ihrer Wirksamkeit gelähmt, vergiftet werden (s. bei Wasserstoffperoxyd), so müssen die Gase, bevor sie zum Kontakt treten, sorgfältig von Staub gereinigt und namentlich von Arsenik befreit werden, das hier ein besonders wirksames Kontaktgift ist. Dies geschieht durch Einblasen von Dampf, wodurch die arsenhaltigen Nebel niedergeschlagen werden.

Nach einem neuen Patent der Farbenfabriken vormals Friedrich Bayer in Leverkusen läßt sich das Platin durch vanadinsaures Silber ersetzen, das, auf Asbest aufgetragen, die Oxydation des Schwefeldioxyds fast quantitativ bewirkt.

Die größten Schwierigkeiten für die Einführung des Kontaktprozesses bereitete die Behauptung der Temperatur auf dem sowohl hinsichtlich der Ausbeute an Schwefeltrioxyd als auch hinsichtlich der Geschwindigkeit des Umsatzes günstigsten Punkt von 430° für Platinasbest. Denn infolge der Wärmeentwicklung (s. oben) steigt die Temperatur des Kontaktes bald auf 500°, wo nur 90 Proz. als Trioxyd austreten, dann allmählich bis auf 655°, wo nur noch 60 Proz. in das Trioxyd übergehen. Wie diese Temperaturregulierung im einzelnen erreicht wird, ist Geheimnis der betreffenden Fabriken.

Um die Schwierigkeiten, welche der Übertragung von Laboratoriumsversuchen in den Großbetrieb hinsichtlich der Temperaturregulierung entgegenstehen, im Prinzip richtig beurteilen zu können, bedenke man stets, daß die Wärmeentwicklung und ebenso umgekehrt auch der



Wärmeverbrauch der reagierenden Masse, also dem kubischen Inhalte  $= r^3$ , proportional ist, während die für die Temperaturregulierung in Betracht kommende Oberfläche dem Quadrat  $r^2$  entspricht. Ein chemischer Prozeß ist um so leichter regulierbar, je größer das Verhältniß von Oberfläche zu Inhalt, also je größer  $\frac{r^2}{r^3} = \frac{1}{r}$  ist. Hieraus erkennt man

ohne weiteres, daß die Regulierbarkeit mit steigenden Dimensionen, nämlich mit wachsenden Werten für  $r$ , abnimmt. Die Mehrzahl der Betriebsunfälle kommt wohl dadurch zustande, daß Reaktionen, die mit einigen Kilogrammen ausgeführt, ungefährlich verlaufen, im großen Maßstabe infolge des verminderten Temperatenausgleiches unter progressiver Wärmeentwicklung stürmischen bis explosionsartig heftigen Charakter annehmen.

Das Schwefeltrioxyd ist schon bei gewöhnlicher Temperatur so leicht flüchtig, daß es an der Luft stark qualmt und raucht. Es wirkt sehr heftig auf die verschiedensten organischen Stoffe ein, verkohlt z. B. Cellulose, Stärke, Kautschuk, bindet Äther zu Äthylsulfat,  $\text{SO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Alkohol zu Carbylsulfat,  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{SO}_2 \end{matrix} > \text{O}$ , das mit Wasser in die Isäthionsäure,  $\text{HOCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{SO}_3\text{H}$ , übergeht, liefert mit Acetylen zunächst die Aldehyddisulfonsäure,  $\text{OCH} \cdot \text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_2$ , aus der dann mit Kalk die Methandisulfonsäure,  $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$ , entsteht.

Nach der Dampfdichtebestimmung und der Schmelzpunktserniedrigung in Phosphoroxychlorid kommt der bei  $14,8^\circ$  schmelzenden Substanz das Mol.-Gew.  $\text{SO}_3$  zu. Bei gewöhnlicher Temperatur findet aber, besonders rasch in Gegenwart minimaler Mengen Schwefelsäure, Polymerisation statt, und man erhält bald eine weiße Masse aus seidenartig glänzenden, verfilzten Nadeln, die bis  $+ 50^\circ$  fest bleibt und, höher erhitzt, in den Dampf des einfachen Trioxyds übergeht.

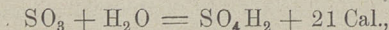
Dieses polymere Oxyd,  $\text{S}_2\text{O}_6$ , ist die Form, in der man das Schwefelsäureanhydrid im Handel findet. In chemischer Hinsicht unterscheidet sich dieses von dem einfach molekularen Trioxyd durch etwas weniger heftige Wirksamkeit auf Cellulose und andere organische Stoffe.

Das Schwefeltrioxyd,  $\text{SO}_3$ , wie auch das polymere  $\text{S}_2\text{O}_6$  sind keine Säuren, sondern Anhydride der Schwefelsäure und demgemäß indifferent gegen gebrannten Kalk,  $\text{CaO}$ , wie auch gegen Natriummetall.

Mit Wasser verbinden sich beide Formen so lebhaft, daß beim Auftropfen von Wasser mit Lichtentwicklung Explosion eintritt. Gefahrlos läßt sich der Versuch ausführen, wenn man ein großes starkwandiges zylindrisches Glasgefäß mit Wasser füllt und dann ein kleines, möglichst vollständig mit dem Anhydrid gefülltes Glaskölbchen mit enger Öffnung hineinwirft. Dieses muß schwerer als das Wasser sein, damit es unter-sinkt, weil sonst an der Oberfläche das Anhydrid verspritzt. Unter dem Wasser vereinigt sich das Anhydrid mit diesem unter zischendem und polterndem Geräusch, ähnlich wie wenn man glühendes Eisen in Wasser taucht.



Hierbei bildet sich Schwefelsäure:



die dann weiter, mit Wasser verdünnt, noch 18 Cal. dazu entwickelt, so daß der endliche Vorgang  $\text{SO}_3 + n\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4\text{H}_2 + (n-1)\text{H}_2\text{O}$  39 Cal. abgibt.

Trotz dieser bedeutenden, zur Bildung von Schwefelsäure treibenden Energie kann man praktisch aus Schwefeltrioxyd und Wasser die Schwefelsäure nicht darstellen, weil ein großer Teil in Form von Nebelbläschen entweicht. Leitet man z. B. das aus dem Platinkontakt heraustr tretende Gas in Wasser, so löst sich nur wenig Schwefelsäure in diesem auf, während dicke weiße Nebel in die Luft entweichen.

Deshalb fängt man das Anhydrid in konzentrierter Schwefelsäure von 97 bis 98 Proz. auf und gewinnt so die rauchende Schwefelsäure, das Oleum der Technik, mit einem Gehalt von 30 bis 70 Proz.  $\text{SO}_3$ .

### Schwefelsäure, $\text{SO}_4\text{H}_2$ ,

Schwefelsäuremonohydrat, Acidum sulfuricum,

Schmelzpunkt  $+10^0$ , Siedepunkt  $338^0$  unter Zersetzung, spezifisches Gewicht 1,850 bei  $15^0$ .

Die Schwefelsäure findet sich frei in einigen heißen Quellen in Neu-Granada, Tennessee und Java als Produkt der Einwirkung überhitzter Wasserdämpfe auf Eisenvitriol. Eine Quelle im östlichen Texas enthält 5,3 g Schwefelsäure im Liter. In den Speicheldrüsen einiger Schnecken, wie *Dolium galea*, ist Schwefelsäure bis zu 2,5 Proz. nachgewiesen worden. Viel weiter verbreitet ist die Schwefelsäure in Form ihrer Salze, der Sulfate, von denen Anhydrit,  $\text{CaSO}_4$ , Gips,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Kieserit,  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , in Salzlagern in großen Massen vorkommen und nach dem Auslaugen der leichter löslichen Salze durch die Bodenwässer zunächst zurückbleiben. Auch schwefelsaures Baryum, Schwerspat und schwefelsaures Strontium, Cölestin sind hier zu nennen. Pflanzen und Tiere enthalten schwefelsaure Salze gelöst, und für das Wachstum der Pflanzen ist ein gewisser Gehalt des Bodens an Sulfaten erforderlich. Aus den aufgenommenen Sulfaten stammt der im Eiweiß gebundene Schwefel.

**Darstellung.** Bis zum Jahre 1758 beruhte, wie erwähnt, die Darstellung der Schwefelsäure auf der Zersetzung des an der Luft oxydierten Eisenvitriols. Dann fand man, daß beim Verbrennen von Schwefel mit Salpeter in feuchter Luft Schwefelsäure entsteht, und Dr. Ward richtete in Richmond bei London die erste Schwefelsäurefabrik nach diesem Verfahren ein. Daher stammt die bis auf den heutigen Tag gebräuchliche Bezeichnung englische Schwefelsäure für das Schwefelsäuremonohydrat.

Bald danach ersetzte man den Salpeter durch Salpetersäure und ließ das Schwefeldioxyd in weiten, mit Bleiblech ausgelegten

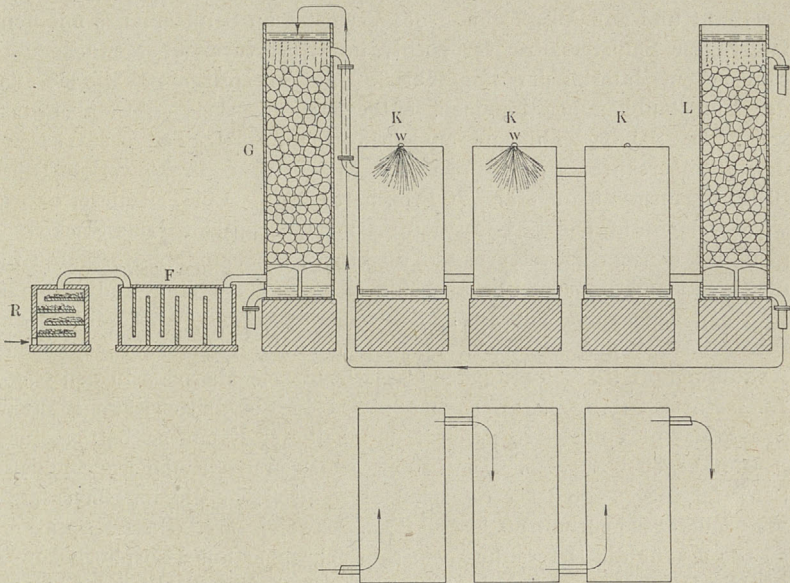


Kammern sich mit den Salpetersäuregasen sowie mit Luft und Wasserdampf umsetzen.

Dieser Bleikammerprozeß (Fig. 54) ist auch heute noch für die Darstellung wasserhaltiger Schwefelsäure allein im Gebrauch. Die aus dem Kiesofen *R* austretenden Röstgase werden in den Flugstaubkammern *F* von mechanisch mitgerissenen Verunreinigungen befreit, treten dann unten in den Gloverturm *G* und von da aus in die Kammern<sup>1)</sup> *K*,

Fig. 54.

Schematische Darstellung des Bleikammerprozesses.



Grundriß der Bleikammern.

welche für jedes Kilogramm Pyrit, das innerhalb 24 Stunden verbrennt, gegen  $\frac{1}{2}$  m<sup>3</sup> Raum bieten müssen. Hier trifft die schweflige Säure mit Salpetersäure bzw. den höheren Stickoxyden zusammen und wird mittels des Wasserdampfes, der von oben eingeblasen wird, *W*, in Schwefelsäure übergeführt, wobei die höheren Stickoxyde größtenteils bis zu Stickstoffmonoxyd, NO, reduziert werden. Um dieses wieder in die oxydationsfähigen höheren Oxyde zu verwandeln, wird Luft zugeführt, so daß die anfangs gegebene Menge Salpetersäure schließlich den Sauerstoff der Luft auf eine fast beliebig große Menge schwefliger Säure überträgt. Doch wird, namentlich infolge von Temperatursteigerungen durch die Wärmeentwicklung dieser Vorgänge, stets ein kleiner Teil der Stickoxyde bis zu Stickstoff reduziert, der sich nicht mehr oxydieren läßt, so daß Verluste an Salpetersäure eintreten.

<sup>1)</sup> Diese sind hier im Verhältnis zu den Türmen verkleinert gezeichnet.



Da schon die Röstgase auf 7 Proz. Schwefeldioxyd 93 Proz. Stickstoff bzw. Luft enthalten und zudem zur Oxydation Luft zugeleitet werden muß, entweichen aus den Kammern große Mengen Stickstoff, die einen Teil der Stickoxyde mit sich fortführen. Um diese aufzufangen, leitet man die abziehenden Gase durch den Gay-Lussacturm *L*, der mit Koksstücken angefüllt ist, über welche in feiner Verteilung konzentrierte Schwefelsäure herabrieselt. Diese absorbiert die salpetrigen Gase unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure,  $\text{ONOSO}_3\text{H}$ , während der Stickstoff durch den Schornstein entweicht. Die nitrose Säure des Gay-Lussacturmes wird mit einem Teil der Säure aus den Bleikammern verdünnt und zur Ausgleichung des Verlustes an Salpetersäure mit neu zugefügter Salpetersäure vermischt, im Gloverturm über Stücke aus säurefestem Material den ungefähr  $300^\circ$  heißen Röstgasen, wie sie aus der Flugstaubkammer kommen, entgegengeführt; sie gibt dabei das wertvolle Stickoxyd ab, und zugleich verdampft ein Teil des Wassers der Kammersäure, so daß aus dem Gloverturm direkt verkäufliche Schwefelsäure von ungefähr 70 Proz. herabläßt. Ein Teil dieser Säure wird wieder auf den Gay-Lussacturm zurückgebracht. Das Stickoxyd geht mit den im Gloverturm auf 60 bis  $80^\circ$  abgekühlten Röstgasen in die Bleikammern zurück und setzt sich in der ersten und zweiten Kammer neuerdings mit Luft, Schwefeldioxyd und Wasserdampf zu Schwefelsäure und Stickoxyd um. Die dritte Kammer bezweckt die Abkühlung und Trocknung der Gase, bevor sie abermals in den Gay-Lussacturm gelangen. Demgemäß wird in die dritte Kammer kein Wasserdampf eingeleitet. Der Rauminhalt der Kammern beträgt insgesamt gegen 5000 cbm. Die in den beiden ersten Kammern gebildete Schwefelsäuremenge ist etwa zehnmal so groß wie die im Gloverturm verwendete; sie enthält 50 bis 60 Proz. Schwefelsäure. Diese Kammersäure ist für die Herstellung von Superphosphat aus Phosphorit sowie für die Darstellung von schwefelsaurem Ammonium direkt verwendbar. Für andere Zwecke wird sie konzentriert durch Eindampfen in flachen Bleipfannen bis zu 80 Proz. Gehalt. Von da an würde die Säure bei weiterem Erhitzen das Blei zu sehr angreifen, weshalb man schließlich in Platinkesseln, die mit Gold plattiert sind, bis auf 94 Proz. Schwefelsäuregehalt eindampft.

Neuerdings konzentriert man die Säure in kaskadenartig übereinander gestellten Gefäßen aus Quarzglas (s. bei Kieselsäure), und zwar bis zu 10000 kg Kammersäure in einer Stunde, oder man läßt in Gaillardtürmen bzw. Kesslerapparaten die Kammersäure über Volvic-Lavaschichten herabrinne, während von unten die heißen Gase aus einer Koksfeuerung entgegenstreichen. Dies letztere Verfahren eignet sich auch sehr gut zur Konzentrierung der aus den Nitrierprozessen, z. B. der Schießbaumwollebereitung, abfallenden Säure, wobei die Salpetersäure mit den heißen Gasen oben heraustritt, während unten die bis auf 93 Proz. konzentrierte Schwefelsäure abfließt.

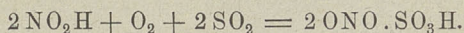


Um die Schwefelsäure über 90 Proz. hinaus zu konzentrieren, vermischt man sie mit der im Kontaktprozeß gewonnenen rauchenden Säure.

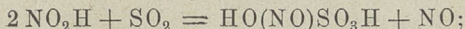
Über den zur Schwefelsäure führenden Reaktionsverlauf in den Bleikammern herrschen gegenwärtig noch verschiedene Ansichten.

Nach Lunge entsteht aus Schwefeldioxyd und Salpetersäure zunächst die Nitrosylschwefelsäure,  $\text{ON—O—SO}_3\text{H}$ , gemäß der Gleichung:  $\text{SO}_2 + \text{NO}_3\text{H} = \text{ONO.SO}_3\text{H}$ , und in der Tat treten diese Bleikammerkristalle auf, wenn in die Kammern zu wenig Wasserdampf eingeleitet wird.

Sehr schön läßt sich die Entstehung von Nitrosylschwefelsäure zeigen, wenn man einen hohen Glaszylinder mit Glasstopfen zunächst mit trockenem Schwefeldioxyd füllt, dann einige Tropfen rauchende reine Salpetersäure zufließen läßt und wieder verstopft. Unter beträchtlicher Erwärmung bilden sich zunächst die bekannten rotbraunen Dämpfe von Stickdioxyd. Nach dem Abkühlen hellt sich die Farbe auf und an den Glaswänden setzen sich eisblumenartige Kristalle der Nitrosylschwefelsäure ab. Gibt man darauf etwas Wasser in den Glaszylinder und schwenkt diesen um, so verschwinden die Kristalle unter Abgabe von salpetrigen Dämpfen und Bildung von Schwefelsäure:  $\text{ONO.SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_2\text{H} + \text{SO}_4\text{H}_2$ . Indem nun diese salpetrigen Dämpfe neuerdings mit Sauerstoff und Schwefeldioxyd zusammen treffen, bilden sie wieder Nitrosylschwefelsäure:

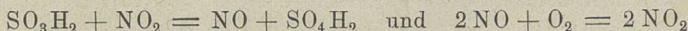


Nach Raschig bildet sich aus Schwefeldioxyd und salpetriger Säure die Nitrosisulfosäure,  $\text{HO(NO)SO}_3\text{H}$ :



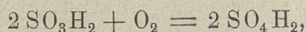
diese wird durch den Wasserdampf in Schwefelsäure und Stickoxyd gespalten, das mit dem Luftsauerstoff und Wasser wieder in salpetrige Säure übergeht.

Reynolds und Taylor sind der Ansicht, daß sich im normalgeleiteten Bleikammerprozeß keine Stickoxydschwefelsäuren bilden, sondern daß jedenfalls der Hauptsache nach die beiden Gleichungen:



den Verlauf wiedergeben.

Wie auch diese Reaktionen im einzelnen sich abspielen mögen, so wirken doch im Endverlauf des Bleikammerprozesses die Stickoxyde als Überträger des Sauerstoffs aus der zugeblasenen Luft auf die schweflige Säure nach der Gleichung:



wobei der gegen schweflige Säure ziemlich träge molekulare Sauerstoff durch Bildung der viel reaktionsfähigeren höheren Stickoxyde aktiviert wird.



Über die Produktion und den Verbrauch an Schwefelsäure in Deutschland geben die folgenden Zahlen Aufschluß:

	1905	1906	1907	1908	1909
	t	t	t	t	t
Produktion . . . . .	1228000	1335100	1380000	1385700	1434700
Verbrauch . . . . .	1213400	1365900	1389800	1386500	1535300
		1910	1911		
		t	t		
Produktion . . . . .		1616340	1534500		
Verbrauch . . . . .		1630500	1569200		

1913 betrug die Produktion fast 1,7 Mill. Tonnen im Werte von 56 Mill. Mark.

Die aus dem Bleikammerprozeß stammende Schwefelsäure enthält Blei, Arsenik und meist auch salpetrige Säure. Die beiden letztgenannten Beimengungen werden am sichersten entfernt durch Sättigen

*Tabelle des Prozentgehaltes wässriger Schwefelsäure.*

Spez. Gew. bei 15° bezogen auf Wasser von 4°	Grad Baumé	100 Gew.-Tle. entsprechen Prozenten Schwefelsäure
1,000	0,0	0,09
1,050	6,7	7,37
1,100	13,0	14,35
1,150	18,8	20,91
1,200	24,0	27,32
1,250	28,8	33,43
1,300	33,3	39,19
1,350	37,4	44,82
1,400	41,2	50,11
1,450	44,8	55,03
1,500	48,1	59,70
1,550	51,2	64,26
1,600	54,1	68,51
1,650	56,9	72,82
1,700	59,5	77,17
1,750	61,8	81,56
1,800	64,2	86,90
1,825	65,2	91,00
1,830	65,4	92,10
1,835	65,7	93,43
1,840	65,9	95,60
1,8405	66,0	98,70 und 95,95
1,839	66,0	100,00

der Säure mit Chlorwasserstoffgas und darauffolgendes Erhitzen auf 100°. Um eine bleifreie Säure zu erhalten, wird schließlich in Platinapparaten oder neuerdings besonders in Gefäßen aus siliciumreichem Gußeisen, in kleinerem Maßstabe auch aus Glasretorten, die man außen mit einem Tonschlick bestrichen hat, destilliert. Der Tonüberzug hat

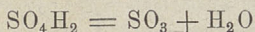


den Zweck, die Säure möglichst gleichmäßig zu erhitzen, um das lästige stoßweise Sieden zu vermeiden. Aus demselben Grund gibt man kleine Stücke von Platindraht in die Retorte. Bei 320 bis 338° siedet die Säure mit einem Wassergehalt von 1,5 Proz., die man durch Zugabe von Schwefelsäureanhydrid völlig entwässert.

Den Prozentgehalt wässriger Schwefelsäure ermittelt man, falls die Anwesenheit anderer Stoffe ausgeschlossen ist, am einfachsten aus dem spezifischen Gewicht an Hand der Tabellen von Lunge oder Pickering. In der Technik gebraucht man ein von Baumé eingeführtes Aräometer mit willkürlicher Skala, deren Nullpunkt reinem Wasser und deren Grad 10 einer 10proz. Kochsalzlösung entspricht (s. nebenstehende Tabelle).

**Eigenschaften.** Das reine Monohydrat,  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , ist eine farblose ölige Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,84 bei 15°, die bei ungefähr 0° nach längerer Zeit kristallinisch erstarrt und dann bei + 10° schmilzt. Daß die Säure zur Kristallisation wesentlich unter den Schmelzpunkt abgekühlt werden muß, hängt mit ihrer Zähflüssigkeit (Viskosität) zusammen, die die Entwicklung von Kristallkeimen verzögert. Setzt man der auf ungefähr 0° abgekühlten Flüssigkeit etwas kristallisierte Säure zu, so erstarrt alsbald die ganze Masse, und die Temperatur steigt infolge der mit der Kristallisation verbundenen Wärmeentwicklung auf + 10°.

Zum Unterschied von der rauchenden Schwefelsäure gibt das Monohydrat bei Zimmertemperatur keine Dämpfe ab, zeigt auch keinen Geruch; doch schon bei 40 bis 50° entweicht allmählich Schwefelsäureanhydrid, wodurch die Säure wasserhaltig wird, so daß beim Sieden bei 338° wieder die Säure mit 1,5 Proz. Wasser abdestilliert. Erhitzt man den Dampf höher, so schreitet die Spaltung:



weiter fort und bei 450° ist sie fast vollständig, wie die Dampfdichte erweist. Der Dampf der Schwefelsäure bildet an der Luft schwere weiße Nebel und reizt so stark zum Husten, daß schon weniger als 0,1 Proz. das Atmen fast unmöglich macht.

Die konzentrierte Schwefelsäure wirkt wasserentziehend und dient als Trocknungsmittel für Exsikkatoren, zum Trocknen von Gasen sowie zum Ziehen von Wasser aus Stoffen, in denen die Bestandteile des Wassers enthalten sind.

Verdünt man das Monohydrat mit viel Wasser, so wird auf 98 g Säure eine Wärmemenge von 18 Cal. entwickelt. Gießt man Wasser (1 Tl.) zu Schwefelsäure (2 Tln.), so erhitzt sich die Mischung so stark, daß die Flüssigkeit herausgeschleudert wird und Glasflaschen zerspringen. Deshalb nimmt man die Verdünnung in der Weise vor, daß man die Säure in dünnem Strahl zum Wasser fließen läßt und nicht umgekehrt. Gießt man konzentrierte Schwefelsäure auf Eis, so wird dieses verflüssigt,



und infolge der damit verbundenen Wärmebindung sinkt die Temperatur bis gegen  $-20^{\circ}$ . Die negative Schmelzwärme des Eises überwiegt demnach die positive Verdünnungswärme der Säure bei weitem.

Das Volumen der Gemische von Schwefelsäure und Wasser ist nicht gleich der Summe der Einzelvolumina, sondern stets kleiner, weil Kontraktion eintritt. Diese erreicht ihr Maximum bei dem Verhältnis:  $\text{SO}_4\text{H}_2$  zu  $2\text{H}_2\text{O}$ , woraus man auf die Existenz eines Trihydrats,  $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , schließt. Das Dihydrat,  $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , bildet große wasserhelle sechsseitige Säulen vom Schmelzp.  $+8^{\circ}$  und dem spez. Gew. 1,951 bei  $0^{\circ}$ . Mischt man die Kristalle (3 Tle.) mit gestoßenem Eis (8 Tle.), so sinkt die Temperatur auf  $-26^{\circ}$ . Dieses Hydrat kristallisiert bei Winterkälte sehr leicht in den Schwefelsäureballons, wodurch diese gesprengt werden. Deshalb vermeidet man den Versand dieser Säure und wählt hierfür das Monohydrat oder das Oleum, wobei auch am Gewicht der Fracht gespart wird. Konzentrierte Säure kann besonders auch im Gemisch mit wasserfreier Salpetersäure (Nitriersäure) in eisernen Tanks aufbewahrt und auf den Eisenbahnen befördert werden.

Infolge der wasserentziehenden Wirkung verkohlt die Schwefelsäure Cellulose und Rohrzucker, weshalb die rohe Säure durch hineingeratene Staubteilchen (Sägespäne oder Strohhalm) des Verpackungsmaterials meist dunkelbraun aussieht.

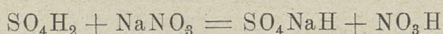
Mischt man gepulverten Rohrzucker mit konzentrierter Schwefelsäure zu einem dicken Brei, so tritt bald Erwärmung ein, die Masse wird braun, dann schwarz, und es quillt eine äußerst voluminöse Kohle aus dem Gefäß hervor. Im wesentlichen handelt es sich hierbei um eine Spaltung des Rohrzuckers,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , in Wasser und Kohlenstoff.

Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren, die bei einer Konzentration von 98 g auf 10 Liter Wasser zu etwa 50 Proz. in die Ionen  $\text{SO}_4'' + 2\text{H}^+$  gespalten ist. Bei höheren Konzentrationen geht die Spaltung teilweise nur bis zu  $\text{SO}_4\text{H} + \text{H}^+$ -Ionen.

Salpetersäure und Salzsäure sind zwar in 0,5 proz. Lösung annähernd doppelt so stark ionisiert wie die Schwefelsäure und können deshalb bei dieser Verdünnung als noch stärkere Säuren bezeichnet werden. Dennoch treibt konzentrierte Schwefelsäure aus Natriumchlorid und ähnlichen Chloriden die Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur und aus Nitraten die Salpetersäure bei  $100^{\circ}$  aus, weil diese Säuren viel flüchtiger sind als die Schwefelsäure. Wenn diese nach der Gleichung  $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{NaNO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_4\text{HNa} + \text{NO}_3\text{H}$  im Wettbewerb um die Base hinter der Salpetersäure zunächst zurücksteht, so daß im Gleichgewicht bei niedriger Temperatur die linke Seite der Reaktion bevorzugt ist, muß doch bei erhöhter Temperatur der wenn auch geringere Teil der freien Salpetersäure verdampfen und damit aus der Konkurrenz ausscheiden. Dies hat zur Folge, daß neuerdings Salpetersäure frei gemacht wird, die wieder verdampft, so daß schließlich die stärkere Säure von der schwächeren vollständig ausgetrieben wird, weil die Wärmeenergie diesen Vorgang unterstützt.

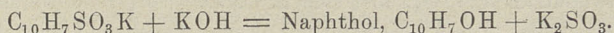


**Verwendung.** Die Schwefelsäure ist eine zweibasische Säure, d. h. die beiden Wasserstoffatome sind durch Metall ersetzbar. Hiernach unterscheidet man primäre saure Sulfate oder Bisulfate, z. B.  $\text{SO}_4\text{NaH}$ , und sekundäre oder neutrale Sulfate, wie  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ . Die saure Natur der primären Sulfate ist durch das eingetretene Metall beträchtlich geringer als die der freien Säure, so daß man mit Hilfe von Bisulfat aus Natriumchlorid oder Salpeter erst bei Temperaturen oberhalb  $100^\circ$  die Säuren austreiben kann. In der Technik gewinnt man die Salpetersäure aus 1 Mol Natronsalpeter und 1 Mol Schwefelsäure:



und verwendet das Natriumbisulfat weiterhin zur Darstellung von Salzsäure:  $\text{SO}_4\text{NaH} + \text{NaCl} = \text{SO}_4\text{Na}_2 + \text{HCl}$ , weil man dabei einerseits die Salpetersäure infolge der niedrigeren Temperatur unzersetzt erhält und andererseits das Schäumen bei der Salzsäureentwicklung vermeidet.

Für sich allein dient konzentrierte, namentlich rauchende Schwefelsäure in der organischen Chemie zur Einführung der Sulfogruppe in Abkömmlinge des Benzols, insbesondere zur Darstellung der Naphthalin- und Anthrachinonsulfosäuren, aus denen durch Alkalischmelze die entsprechenden Phenole entstehen: z. B. Naphthalinsulfosäure,



Verreibt man den in Wasser unlöslichen Indigofarbstoff mit rauchender Schwefelsäure, so geht er in eine Mono- und weiterhin in eine Disulfosäure über, die in Wasser löslich sind und als Indigoschwefelsäure im Laboratorium als Reagens auf oxydierende Stoffe, wie Salpetersäure oder Chlorsäure, dienen.

Im Gemisch mit dem halben Gewicht wasserfreier Salpetersäure wird die konzentrierte Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel bei der Darstellung von Schießbaumwolle, Nitroglycerin, Trinitrotoluol, Pikrinsäure und anderen Nitrokörpern gebraucht.

Außerdem werden sehr große Mengen von der Düngerindustrie verwendet, z. B. für Ammoniumsulfat und Superphosphat.

Auch zum Füllen der Akkumulatoren braucht man in steigendem Maße reine Schwefelsäure, die man mit Wasser verdünnt, bis der Gehalt an  $\text{SO}_4\text{H}_2$  20 Proz. beträgt, weil solche Säure den elektrischen Strom sehr gut leitet, ohne das Bleisulfat beträchtlich zu lösen.

Die verdünnte Säure löst Zink und Eisen unter Wasserstoffentwicklung zu den Vitriolen, z. B.  $\text{Fe} + \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{SO}_4\text{Fe} + \text{H}_2$ , wovon man für die Wasserstoffgewinnung stellenweise noch Gebrauch macht. Konzentrierte oder fast wasserfreie Säure greift Eisen, zumal siliciumreiches Gußeisen, nicht an.

Konzentrierte Schwefelsäure wirkt bei höherer Temperatur auch oxydierend und verwandelt Kupfer, Quecksilber, Silber in Sulfate, während sie selbst zu Schwefeldioxyd reduziert wird. Auch Kohle und Schwefel werden von siedender konzentrierter Schwefelsäure zu Kohlen-



dioxyd bzw. Schwefeldioxyd oxydiert. Phosphor scheidet in der Hitze freien Schwefel ab.

Außer für die Trennung von Silber und Gold dient konzentrierte Schwefelsäure in der Hitze als billiges Oxydationsmittel, namentlich zur Oxydation von Naphthalin,  $C_{10}H_8$ , zu Phthalsäure,  $C_6H_4(CO_2H)_2$ , die man zur Darstellung der Eosinfarbstoffe wie auch des künstlichen Indigos gebraucht. Um diese Oxydationswirkung der Schwefelsäure auszulösen, muß etwas Quecksilbersulfat zugegen sein, das seinerseits oxydierend wirkt und durch die heiße Schwefelsäure immer wieder zurückgebildet wird.

**Nachweis.** Die Sulfate gehen beim Glühen mit Kohle in Sulfide über, die gegen Silberblech oder Nitroprussidnatrium die bekannten Schwefelwasserstoffreaktionen geben.

Charakteristisch sind wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser und auch in verdünnten Säuren Baryumsulfat und Strontiumsulfat. Auch Bleisulfat und Benzidinsulfat sind so schwer löslich, daß sie zum Nachweis der Schwefelsäure oder ihrer löslichen Salze dienen können.

### Rauchende Schwefelsäure, Pyroschwefelsäure.

Schwefeltrioxyd,  $SO_3$ , löst sich in konzentrierter Schwefelsäure in jedem Verhältnis. Diese Lösungen nennt man rauchende Schwefelsäure, weil sie an der Luft weiße Nebel ausstoßen infolge der Verdunstung von Anhydrid. Nach dem Kontaktverfahren stellt man, um Fracht zu sparen, meist ein hochprozentiges Oleum von 70 Proz.  $SO_3$ -Gehalt dar, das zudem bei gewöhnlicher Temperatur kristallinisch ist und ohne Gefahr des Auslaufens versendet werden kann.

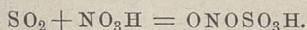
Eine chemische Verbindung ist die Pyroschwefelsäure,  $S_2O_7H_2$ , vom Schmelzpunkt  $+35^\circ$ , deren Alkalisalze, wie  $S_2O_7K_2$ , aus den sauren Sulfaten bei beginnender Rotglut entstehen. Die Bezeichnung Pyrosulfat bedeutet: in der Hitze gebildet, von  $\pi\tilde{v}q = \text{Feuer}$ .

Naturgemäß wirkt die rauchende Schwefelsäure um so stärker wasserentziehend und sulfurierend, je höher ihr Gehalt an Anhydrid ist. Mischt man Sägespäne mit einer Säure von 20 Proz. Anhydrid, so tritt sehr schnell Verkohlung ein unter lebhafter Wärmeentwicklung.

### Nitrosylschwefelsäure, $ONOSO_3H$ ,

auch Nitrosulfonsäure genannt, Bleikammerkristalle.

Wie bei der Darstellung der Schwefelsäure bereits besprochen worden ist, bildet sich diese aus Salpetersäure und Schwefeldioxyd in Form von eisblumenartigen Kristallisationen an den Gefäßwänden:



Entzündet man ein Gemenge von 1 Tl. Schwefel und 2 bis 3 Tln. Salpeter unter einer Glasglocke, so treten gleichfalls diese Kristalle auf. Auch im Gay-Lussacturm beruht die Absorption der salpetrigen Dämpfe durch die herabrieselnde konzentrierte Schwefelsäure auf der Bildung von Nitrosylschwefelsäure:  $NO + NO_2 + 2SO_4H_2 = 2ONOSO_3H + H_2O$ . Trägt man



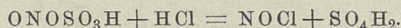
gepulvertes Natriumnitrit unter Umrühren in konzentrierte Schwefelsäure ein, so entweichen fast keine roten Dämpfe, weil diese sogleich von der Schwefelsäure gebunden werden. Stickdioxid,  $\text{NO}_2$ , löst sich in konzentrierter Schwefelsäure zu einem Gemisch von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure:  $2\text{NO}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{ONOSO}_3\text{H} + \text{NO}_3\text{H}$ . Auch aus Stickdioxid und Schwefeldioxid entsteht in Gegenwart von Feuchtigkeit diese Säure.

Die meist blätterig, federartig, bisweilen auch säulenförmig entwickelten rhombischen Kristalle schmelzen oberhalb  $50^\circ$  unter Entwicklung von Stickoxyd und Stickdioxid. Gegen Wasser verhält sich die Nitrosylschwefelsäure als ein Anhydrid aus salpetriger Säure und Schwefelsäure. Gibt man z. B. die Kristalle auf Eis, so schmelzen sie zu einer von  $\text{N}_2\text{O}_3$  dunkelblau gefärbten Masse. Bei gewöhnlicher Temperatur und hinreichenden Wassermengen erhält man verdünnte Schwefelsäure und die Zersetzungsprodukte der salpetrigen Säure, wobei die erste Einwirkungsphase des Wassers nach der Gleichung  $\text{ONOSO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4\text{H}_2 + \text{NO}_2\text{H}$  zu formulieren ist.

Die Lösung der Nitrosylschwefelsäure in mäßig konzentrierter Schwefelsäure, die nitrose Säure, wird durch Schwefeldioxid in Schwefelsäure und Stickoxyd übergeführt:  $2\text{ONOSO}_3\text{H} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{SO}_4\text{H}_2 + 2\text{NO}$ . Hierauf beruht die denitrierende Wirkung des Gloverturmes.

Um in der Schwefelsäure des Handels die nitrose Säure nachzuweisen, erwärmt man sie mit Resorcin, worauf alsbald eine intensiv violette Färbung eintritt. Gießt man dann einige Tropfen in einen großen Überschuß von verdünntem Ammoniakwasser, so entsteht eine in der Durchsicht bläulichrote Lösung, die prachtvoll gelbrot fluoresziert. Diese Farbe beruht auf der Bildung eines auch technisch dargestellten Oxazinfarbstoffes.

Um zur Reinigung der Schwefelsäure ohne Verdünnung die Nitrosylschwefelsäure in ihrer konzentriert schwefelsauren Lösung zu zerstören, leitet man Chlorwasserstoffgas ein, wobei Nitrosylchlorid entweicht und nach dem Erwärmen reine Schwefelsäure zurückbleibt:



Wenn auch bei den meisten Reaktionen sich die Nitrosylschwefelsäure wie das Anhydrid der salpetrigen Säure und der Schwefelsäure verhält, gemäß der hier angenommenen Formel  $\text{O}=\text{N}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ , so kommt doch auch noch die Formel  $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H}$  in Betracht, nach der man die Säure Nitrosulfonsäure nennt. Aus dem Verhalten gegen Dimethylanilin, das bei  $15^\circ$  zu 8,5 Proz. Nitrodimethylanilin und zu 71,5 Proz. Nitrosodimethylanilin, bei  $30^\circ$  aber 43 Proz. des ersteren und entsprechend weniger des letzteren liefert, schließt neuerdings J. Biehringer, daß in der schwefelsauren Lösung beide Formen im Gleichgewicht miteinander stehen, das sich mit steigender Temperatur zugunsten der Nitroform verschiebt. Es liegt demnach hier ein Fall von Tautomerie vor (s. bei salpetriger Säure).

Schüttelt man die nitrose Säure, z. B. die aus 900 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 70 g Natriumnitrit dargestellte Lösung, mit Quecksilber, so entsteht die blaue Nitrosisulfosäure,  $\text{HO}(\text{ON})\text{SO}_3\text{H}$ , deren intensiv violett-blaues Kupfersalz auch aus der Lösung von 5 ccm gesättigter Kupfervitriollösung in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure beim Einleiten von Stickoxyd erhalten wird (Raschig).

Auch durch Reduktion der nitrosen Säure mit Schwefeldioxid oder Ameisensäure entsteht die blaue Säure, deren Farbe bei  $-80^\circ$  äußerst intensiv karminrot wird (Manchot).

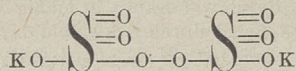
Bei längerem Schütteln mit Quecksilber gibt die nitrose Säure alles Stickoxyd ab, worauf die Bestimmung der Säure im Nitrometer von Lunge beruht (s. unter Salpetersäure).



## Schwefelperoxyd, $S_2O_7$ , Überschwefelsäure, $S_2O_8H_2$ , und Sulfopersäure, $SO_5H_2$ .

Aus Ozon und Schwefeldioxyd, wie auch aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff im Ozonisor erhielt Berthelot das Schwefelperoxyd als kristalline unbeständige Substanz von starken Oxydationswirkungen. Die Überschwefelsäure entsteht bei der Elektrolyse von 40- bis 50proz. Schwefelsäure an der Anode, wenn diese gut gekühlt wird und die Stromdichte dort entsprechend hohe Werte erreicht. Die Salze, zumal das gut kristallisierende Kalium- oder Ammoniumpersulfat, werden technisch unter denselben Bedingungen elektrolytisch dargestellt.

Dieser Vorgang beruht auf der stufenweisen elektrolytischen Dissoziation der Schwefelsäure bzw. der sauren Sulfate und der Entladung der Ionen  $HOSO_3$  bzw.  $KOSO_3$ , worauf die für sich nicht beständigen entladenen Gruppen sich zu dem Persulfatmolekül, wie z. B.



zusammenschließen.

Hiernach enthalten die Persulfate die für das Wasserstoffperoxyd,  $HO-OH$ , charakteristische Peroxydgruppe,  $-O-O-$ , gebunden an zwei Sulfogruppen.

Als Derivate des Wasserstoffperoxyds wirken die Persulfate oxydierend, z. B. zerfällt das Ammoniumpersulfat in der Hitze unter teilweiser Verbrennung des Ammoniakwasserstoffs, das Kaliumpersulfat gibt den Sauerstoff als solchen ab. Kocht man eine Lösung von Mangansulfat mit Kaliumpersulfat, so wird alles Mangan zu schwarzbraunem Mangandioxyd oxydiert und gefällt.

Viel ausgeprägter treten die Oxydationswirkungen hervor in der Sulfopersäure, auch Carosche Säure genannt:  $HO-\overset{=O}{S}-\overset{=O}{O}-OH$ , die man aus

dem Kaliumpersulfat durch Befeuchten mit konzentrierter Schwefelsäure darstellt. Diese Persäure entwickelt schon bei gewöhnlicher Temperatur anhaltend ozonreichen Sauerstoff, oxydiert Anilin,  $C_6H_5NH_2$ , zu Nitrosobenzol und Nitrobenzol,  $C_6H_5NO_2$ , verwandelt Aceton in ein Peroxyd und behält ihre oxydierende Kraft auch noch bei in Gegenwart von Soda. Jodkaliumlösung gibt mit der Caroschen Säure augenblicklich die entsprechende Menge freien Jods, während überschwefelsaure Salze auch nach dem Ansäuern nur sehr allmählich Jod abscheiden.

Größere Mengen Wasser, zumal Wasserdampf, hydrolysieren die Überschwefelsäure wie auch die Carosche Säure schließlich vollständig zu Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd, worauf die elektrolytische Darstellung des letzteren in der Technik beruht.

## Niedere Oxyde des Schwefels.

### Schwefelsesquioxyd, $S_2O_3$ . ?

Trägt man trockene Schwefelblumen in einen Überschuß von ganz reinem Schwefeltrioxyd ein, so bilden sich zunächst blaugrüne Tropfen, die bald zu einer malachitähnlichen Masse erstarren. Das überschüssige Trioxyd wird bei  $37^\circ$  abgedampft, wonach das Produkt der obigen Formel entspricht. Dieses zerfällt langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schnell von  $50^\circ$  an, unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Hinterlassung von freiem Schwefel.



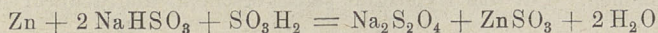
Kaltes Wasser zersetzt sofort zu amorphem zähen Schwefel, schwefliger Säure und Schwefelsäure. Schwach rauchende Schwefelsäure löst mit brauner, stark rauchende mit blauer Farbe.

Nach der Farbe und dem Verhalten, zumal gegen Wasser, ist es fraglich, ob diese seit Rose und Weber nicht mehr eingehend untersuchte Substanz eine einheitliche chemische Verbindung sei. Wahrscheinlich stellt sie nur eine Lösung des amorphen Schwefels im Trioxyd vor und verdankt ihre blaue bis grüne Farbe einem besonderen Aufteilungszustand (Dispersitätsgrad) des Schwefels. Praktische Verwendung findet die Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure zur Herstellung einiger Schwefelfarben, wie des Thiopyronins.

### Unterschweflige Säure, $S_2O_4H_2$ , und Sulfoxylsäure, $SO_2H_2$ .

Diese beiden Säuren bzw. ihre Salze und organischen Verbindungen bieten einen besonders charakteristischen Fall dafür, daß längst bekannte, aber kaum beachtete Stoffe zu ungeahnter ausschlaggebender Bedeutung gelangen können. Schon vor mehr als 130 Jahren beobachteten Berthollet, Fourcroy und Vauquelin, daß Zink in Schwefligsäurelösung sich ohne Wasserstoffentwicklung auflöst. Schützenberger isolierte das Natriumsalz (1873), stellte aber die unrichtige Formel  $NaHSO_2$  dafür auf, woher die heute noch gebräuchliche, aber irreführende Bezeichnung Hydrosulfit stammt. Erst Bernthsen und Bazlen fanden, daß das Natriumsalz wasserstofffrei ist, und bewiesen die Formel  $Na_2S_2O_4$  sowie die Spaltbarkeit in Sulfit und Sulfoxylat, woraus die Konstitution  $NaO_2S-O-S(O)Na$  folgt. Die Salze der unterschwefligen Säure sind demnach von den Hydrosulfiten, wie  $NaHSO_3$ , d. h. den primären Salzen der schwefligen Säure, streng zu scheiden und werden im folgenden Hyposulfite genannt. Diese Bezeichnung wird irreführenderweise bisweilen auch für die Thiosulfate, wie  $Na_2S_2O_3$ , gebraucht. Es ist dringend zu wünschen, daß die von uns aus Roscoe-Schorlemmer übernommenen Benennungen allgemein eingeführt werden, um Verwechslungen zu vermeiden.

Zur Darstellung läßt man in einer Kohlensäureatmosphäre Zink auf Natriumbisulfitlösung und schweflige Säure einwirken in Mengen, wie sie der Gleichung:

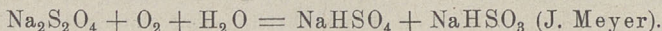


entsprechen, und fällt das Natriumsalz,  $Na_2S_2O_4 + 2 H_2O$ , aus der Lösung mittels Alkohol oder Kochsalz. Um das Präparat haltbarer zu machen, muß das Kristallwasser vollkommen entfernt werden, entweder durch Trocknen in einem indifferenten Gasstrom in Gegenwart von etwas Zinkstaub oder besser durch wiederholtes Ausziehen mit absolutem Alkohol.

Für die Zusammensetzung beweisend ist die Darstellung nach Moissan, indem trockenes Schwefeldioxyd auf Natriumhydrid einwirkt:  $2 NaH + 2 SO_2 = Na_2S_2O_4 + H_2$ , wobei reines Hyposulfit entsteht und aller Wasserstoff entweicht.



Beim Erwärmen mit Wasser zerfällt das Natriumsalz in Thiosulfat und Bisulfit; an feuchter Luft wird rasch Sauerstoff aufgenommen und Bisulfat neben Bisulfit gebildet:

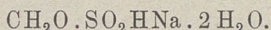


Übergießt man das feste Hyposulfit mit stark ammoniakalischer Kupfersulfatlösung, so wird diese zum farblosen ammoniakalischen Cuprosalz reduziert, während das Hyposulfit in Sulfit und Sulfat übergeht. Aus dem Reduktionswert des Cuprosalzes und auch aus dem Säuregrad der Produkte nach der vorhergehenden Reaktion läßt sich der Gehalt an Hyposulfit in den Handelspräparaten bestimmen (E. Boßhard).

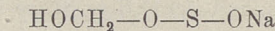
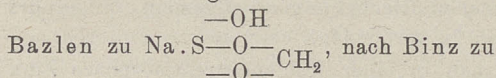
Auf Metallsalze wirkt das Hyposulfit sehr stark reduzierend. Aus Silbernitratlösung fällt es Silber neben Schwefelsilber, Goldsalze geben blaue bis purpurrote Lösungen von kolloidem Gold, Quecksilbersalze metallisches Quecksilber, Arsenik gibt amorphes braunes Arsen. Titansulfatlösung wird zunächst intensiv rot, dann gelb gefärbt. Cadmium-, Zink-, Thallium-, Zinn-, Kobalt-, Nickel-, Bleisalze liefern Schwefelmetalle (Brunck).

Die freie Säure ist nicht bekannt, weil sie alsbald unter Bildung von schwefliger Säure und freiem Schwefel zerfällt; doch dürfte die beim Ansäuern zunächst auftretende Orangefärbung der Säure zukommen.

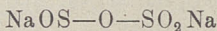
Nach Behandlung mit Formaldehydlösung erhält man unter Spaltung des Moleküls durch Kristallisieren Formaldehydbisulfit,  $\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3\text{HNa} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , und Formaldehydsulfoxylat,



Dieses letztere, das den charakteristischen Kern des Hyposulfits, nämlich das Natriumsulfoxylat, enthält, kommt als verhältnismäßig beständiges und leicht lösliches, auch gut kristallisierendes Präparat unter dem Namen Rongalit in den Handel. Seine Struktur wird nach



angenommen. Für das Hyposulfit selbst erscheint die Struktur



sehr wahrscheinlich.

Die technische Bedeutung von Hyposulfit, Rongalit und den durch Einwirkung von Aminen weiter daraus hervorgehenden Produkten liegt in der Fähigkeit, organische Farbstoffe, wie Indigo, Indanthren, Flavanthren usw., die als solche in Wasser unlöslich sind, in alkalischer Flüssigkeit in lösliche Reduktionsprodukte überzuführen, die von der Faser aufgenommen und danach an der Luft innerhalb des Gewebes wieder in die Farbstoffe zurückverwandelt werden (Küpenfärberei). Außerdem kann man durch Aufdrucken von Hyposulfit- oder Rongalitpasten auf Kattun oder Wolle, die mit einem Farbstoff gleichmäßig



gefärbt sind, an einzelnen Stellen den Farbstoff unter Reduktion löslich machen und dann auswaschen, so daß weiße Muster auf dem Zeug entstehen (Ätzdruck).

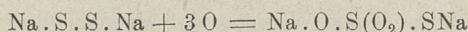
Diese Verfahren waren früher mit anderen Reduktionsmitteln bzw. Oxydationsmitteln nicht annähernd in der Einfachheit und Vollkommenheit auszuführen, als dies jetzt mit Hilfe der Hyposulfitpräparate möglich ist. Diese haben denn auch die Färberei und die Farbenchemie in durchgreifender Weise zugunsten der Küpenfarbstoffe umgestaltet.

### Polythionsäuren.

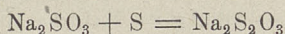
Hierunter versteht man Säuren, die mindestens zwei Schwefelatome in direkter Bindung enthalten und sich demnach von den Polyschwefelwasserstoffen durch teilweise Oxydation ableiten.

### Thioschwefelsäure, $S_2O_3H_2$ .

Die Salze mit den Alkalien und alkalischen Erden entstehen bei der Oxydation der Disulfide an der Luft:

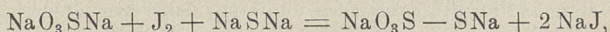


sowie beim Kochen der Sulfite mit Schwefel:



und neben Polysulfiden aus den wässrigen Lösungen von Ätzalkalien oder Ätzerdalkalien beim Erhitzen mit Schwefel, desgleichen in den Schmelzen von Soda oder Pottasche mit Schwefel, den sogenannten Schwefellebern.

Besonders übersichtlich ist die Entstehung von Natriumthiosulfat aus einer Mischung von Sulfit und Sulfid unter der Einwirkung von Jod:



weil sich hieraus die Konstitution unmittelbar ergibt.

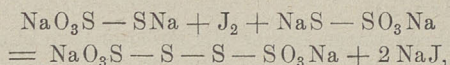
Zur Darstellung dienen die beiden erstgenannten Reaktionen. Insbesondere das Calciumthiosulfat wird vorteilhaft aus dem Schwefelcalcium der Leblanc-Sodafabrikation durch Oxydation der mit Wasser angerührten Masse an der Luft erhalten.

Die Darstellung aus heißer Natriumsulfitlösung und Schwefel berechtigt zu der Bezeichnung Thiosulfat, weil dieses Produkt in ähnlicher Weise entsteht wie das Natriumsulfat aus Natriumsulfit und Sauerstoff und mithin der Schwefel die Rolle des Sauerstoffs spielt. Allgemein drückt man in der Sprache der Chemie mit der Vorsilbe Thio aus, daß Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist.

Das bekannteste Salz, das Natriumthiosulfat,  $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ , kristallisiert sehr gut, ist leicht löslich und beständig, während die freie Säure alsbald in schweflige Säure und Schwefel zerfällt. Dieser erscheint bei verdünnten Lösungen als weiße, milchige Trübung, die so stark ist, daß man darauf den Nachweis stärkerer Säuren mittels einer 1 proz. Natriumthiosulfatlösung gründen kann.



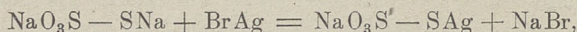
Wissenschaftliche Bedeutung hat das Natriumthiosulfat wegen seiner quantitativen Umsetzung mit Jod im Sinne der Gleichung:



wobei Natriumtetrathionat entsteht und die genau äquivalente Menge Jod entfärbt wird. Hiervon macht man in der Maßanalyse bei der Bestimmung oxydierender Stoffe, die in saurer Lösung Jod frei machen, vielfältigen Gebrauch, indem man aus dem Verbrauch an Thiosulfat auf die Menge des Jods und weiterhin auf den Oxydationswert der betreffenden Substanz zahlenmäßig schließt.

In der Bleicherei gebraucht man das Natriumthiosulfat als Antichlor zur Entfernung der hartnäckig im Gewebe haftenden Mengen Chlor oder unterchloriger Säure, um eine nachträgliche Zerstörung der Faser zu verhindern.

In der Photographie dient das Natriumthiosulfat als Fixiersalz zum Lösen des nach dem Entwickeln noch vorhandenen Halogensilbers, damit nicht am Licht eine weitere Dunkelung der Platte durch Silberabscheidung erfolgt. Diese Wirkung auf Halogensilber verläuft nach der Gleichung:



wobei das Silbernatriumthiosulfat entsteht und aus diesem weiterhin das leicht lösliche Doppelsalz  $(\text{NaO}_3\text{S}_2\text{Ag})_2 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  hervorgeht.

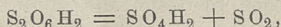
### Dithionsäure, $\text{S}_2\text{O}_6\text{H}_2$ , auch Unterschwefelsäure genannt,

entsteht in Form ihrer Salze aus wässriger schwefliger Säure und den höheren Oxyden von Eisen, Nickel, Kobalt, insbesondere von wasserhaltigem, gefällttem Mangandioxyd, meist neben Sulfaten, auch aus schwefliger Säure und Kaliumpermanganat in saurer Lösung, sowie aus Natriumthiosulfatlösung mit der berechneten Menge Wasserstoffperoxyd in genau neutraler Lösung.

Bei der Elektrolyse von neutralem oder alkalischem Natriumsulfit erhielt Förster an einer Bleidioxydanode von hohem Potential neben Sulfat auch beträchtliche Mengen Dithionat.

Die Salze mit Kalium oder Rubidium, wie auch mit Blei, Strontium, Calcium sind kristallographisch interessant, weil sie hexagonal-tetartoedrisch kristallisieren.

Alle Salze sind in Wasser löslich, die meisten an der Luft beständig; beim Erhitzen über  $100^\circ$  entwickeln sie 1 Mol Schwefeldioxyd und hinterlassen Sulfat. Auch die freie Säure zerfällt beim Erwärmen nach:



läßt sich aber im Vakuum konzentrieren. An der Luft wird langsam Schwefelsäure gebildet, starke Oxydationsmittel wirken sofort im selben Sinne.

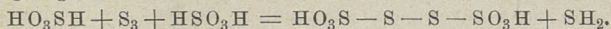
Reduktionsmittel, wie Natriumamalgam oder Zink und Säure, spalten in schweflige Säure.

Die Struktur ist im Sinne einer Disulfosäure,  $\text{HO}_3\text{S} - \text{SO}_3\text{H}$ , zu deuten.

Die höheren Polythionsäuren, Trithionsäure,  $\text{S}_3\text{O}_6\text{H}_2$ , Tetrathionsäure,  $\text{S}_4\text{O}_6\text{H}_2$ , Pentathionsäure,  $\text{S}_5\text{O}_6\text{H}_2$ , vielleicht auch Hexathionsäure,  $\text{S}_6\text{O}_6\text{H}_2$ , finden sich in der „Wackenroderschen Flüssigkeit“, die man erhält durch Sättigen von wässriger, schwefliger Säure mit Schwefelwasserstoff



unter Kühlung und bei Lichtausschluß. Man muß so oft nach längerem Stehen Schwefelwasserstoff zuleiten, bis alle schweflige Säure verbraucht ist. Hierbei entsteht zunächst Schwefel nach der schon bei der schwefligen Säure bekannten Reaktion:  $\text{SO}_2 + 2 \text{SH}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{S}$ , der aber unter den obigen Bedingungen gelöst bleibt und weiterhin auf schweflige Säure einwirkt, z. B.



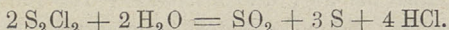
Diese Flüssigkeit bildet eine in dicken Schichten undurchsichtige, in dünnen rot durchscheinende Emulsion. Durch Erwärmen wird sie mehr durchscheinend, durch Abkühlen undurchsichtig. Auch nach dem Filtrieren bleibt der emulsionsartige Charakter erhalten infolge der Anwesenheit von flüssigem Schwefel, der in äußerst feinen Tröpfchen darin suspendiert ist. Das Wesen einer **Emulsion** besteht in der Verteilung einer öligen Substanz in einer diese nicht lösenden Flüssigkeit bei so feiner Aufteilung der Tröpfchen, daß diese darin schwebend bleiben und zunächst nicht zu größeren Teilchen zusammenrinnen können. Ein bekanntes Beispiel einer Emulsion ist die Milch, deren feinst verteilte Fetttröpfchen in der wässrigen, Eiweiß und Milchzucker enthaltenden Flüssigkeit schwebend die weiße Trübung hervorrufen.

Das Kaliumtrithionat,  $\text{S}_3\text{O}_6\text{K}_2$ , erhält man am leichtesten beim Eindunsten einer Lösung von Kaliumthiosulfat und Kaliumbisulfat, das Tetrathionat aus Thiosulfat und Jod; aus der Wackenroderschen Flüssigkeit kristallisiert nach Zusatz von Barytwasser zuerst Tetrathionat,  $\text{BaS}_4\text{O}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , dann Pentathionat,  $\text{BaS}_5\text{O}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ .

Alle diese Salze zerfallen beim Ansäuern in schweflige Säure, Schwefelsäure und amorphen Schwefel.

### Verbindungen von Schwefel mit Chlor, Fluor und Brom.

Schwefelchlorür,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , wird durch Einleiten von trockenem Chlor in geschmolzenen Schwefel, am besten in einer tubulierten Retorte, dargestellt und durch Destillation gereinigt. Das dunkelgelbe Öl raucht etwas an der Luft, riecht unangenehm und reizt die Augen zum Tränen. Der Siedepunkt liegt bei  $+138^\circ$ , der Schmelzpunkt bei  $-80^\circ$ , das spezifische Gewicht beträgt 1,71. Das Schwefelchlorür löst bei gewöhnlicher Temperatur bis 67 Proz. Schwefel auf und findet deshalb Anwendung zum Vulkanisieren des Kautschuks. Wasser spaltet nach:



Das analoge Bromür,  $\text{S}_2\text{Br}_2$ , bildet eine rote ölige, die Glaswandungen nicht benetzende schwere Flüssigkeit, die unter einigen Millimetern Druck bei  $57^\circ$  siedet.

Leitet man bei  $0^\circ$  Chlor in Schwefelchlorür, so nimmt dieses eine dunkel-rotbraune Farbe an und zeigt das spez. Gew. 1,62. Dieses sogenannte Schwefeldichlorid,  $\text{SCL}_2$ , ist wahrscheinlich ein Gemenge von Schwefelchlorür mit dem folgenden Tetrachlorid (O. Ruff).

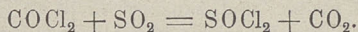
Schwefeltetrachlorid,  $\text{SCL}_4$ , entsteht aus dem Chlorür durch Sättigen mit Chlor bei  $-25^\circ$  als hellbraune, bei  $-30^\circ$  vollkommen erstarrende Flüssigkeit, die bei Zimmertemperatur fast ganz in Chlor und das niedere Chlorid zerfällt. Wasser zersetzt ohne Schwefelabscheidung:  $\text{SCL}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_2 + 4 \text{HCl}$ , mit Antimonpentachlorid, Titan-tetrachlorid, Zinn-tetrachlorid, Ferri-chlorid, Jodtrichlorid bildet das Schwefeltetrachlorid charakteristische Verbindungen (O. Ruff).

Flüssiges Chlor löst bei niederer Temperatur Schwefel auf und dieser bildet darin zunächst  $\text{S}_3$ -Moleküle, die allmählich in  $\text{S}_2$ -Moleküle zerfallen (Beckmann).

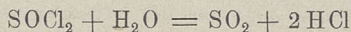


Schwefelhexafluorid,  $\text{SF}_6$ , von Moissan aus Schwefel und Fluor dargestellt, schmilzt und siedet bei etwa  $-55^\circ$ . Höchst auffallenderweise ist dieses farblose Gas fast so indifferent wie Stickstoff. Es besitzt weder Geruch noch Geschmack, wird von Wasser, Alkalien, Kupferoxyd auch in der Hitze nicht angegriffen, bildet mit Wasserstoff keinen Fluorwasserstoff; Natrium kann darin unverändert geschmolzen werden, greift aber bei etwa  $600^\circ$  merklich an unter Bildung von Natriumsulfid und -fluorid.

Thionylchlorid,  $\text{SOCl}_2$ , ist das Chlorid der schwefligen Säure und wird dargestellt aus trockenem Schwefeldioxyd und Phosphorpentachlorid:  $\text{SO}_2 + \text{PCl}_5 = \text{SOCl}_2 + \text{POCl}_3$ , oder aus dem sogenannten Schwefeldichlorid und rauchender Schwefelsäure, neuerdings auch aus Phosgen,  $\text{COCl}_2$  und  $\text{SO}_2$ :



Das Thionylchlorid ist eine farblose, stark lichtbrechende, erstickend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt  $+79^\circ$  und dem spez. Gew. 1,675, die sich mit Wasser lebhaft zersetzt:

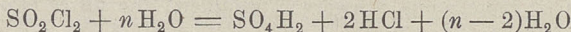


und in der organischen Chemie als wasserentziehendes Mittel bei Synthesen sowie auch zur Einführung der Thionylgruppe (SO) in Verbindungen der Benzolreihe dient.

Das Sulfurylchlorid,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , ist das vollständige Chlorid der Schwefelsäure. Zur Darstellung läßt man Schwefeldioxyd und Chlorgas in Gegenwart von etwas Kampfer aufeinander wirken. Dieser löst zunächst ungefähr das gleiche Gewicht Schwefeldioxyd, wird dadurch verflüssigt und nimmt dann weiterhin das Chlor auf.

Auch aus Chlorsulfonsäure,  $\text{ClSO}_3\text{H}$ , entweicht bei  $200^\circ$  Sulfurylchlorid.

Dieses ist eine leichtflüssige, wasserhelle, an der Luft schwach rauchende, äußerst stechend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt  $69^\circ$ , dem spez. Gew. 1,67 bei  $20^\circ$ , die oberhalb  $+160^\circ$  in Schwefeldioxyd und Chlor dissoziiert. Mit eiskaltem Wasser entsteht zunächst ein kristallines Hydrat, das in der Wärme zerfällt:



(Baeyer und Villiger).

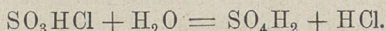
Auch das Sulfurylchlorid dient in der organischen Chemie als wasserentziehendes, vielfach auch als sulfonierendes Mittel, indem es die  $\text{SO}_2$ -Gruppe in Kohlenstoffverbindungen einführt unter Bildung der Sulfone, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—SO}_2\text{—C}_6\text{H}_5$  Phenylsulfon.

Das Pyrosulfurylchlorid,  $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ , ist das Chlorid der Pyroschwefelsäure,  $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$ ; es wird dargestellt aus Schwefeltrioxyd und Phosphorpentachlorid oder aus Schwefeltrioxyd und Tetrachlorkohlenstoff,  $\text{CCl}_4$ , der dabei in Phosgen,  $\text{COCl}_2$ , übergeht (W. Prandtl).

Das Pyrosulfurylchlorid ist eine wasserhelle, leicht bewegliche, an der Luft kaum rauchende Flüssigkeit vom Siedepunkt  $151^\circ$  und dem spez. Gew. 1,844 bei  $18^\circ$ , die mit Wasser nur langsam reagiert, auf Selen und Tellur chlorierend einwirkt unter Bildung von  $\text{SO}_3 \cdot \text{Cl}_4\text{Se}$  bzw.  $\text{SO}_3 \cdot \text{Cl}_4\text{Te}$ .

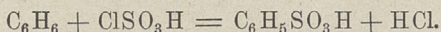


Die Chlorsulfonsäure,  $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$ , ist das Halbchlorid der Schwefelsäure. Sie wird am besten dargestellt durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in rauchende Schwefelsäure mit 40 bis 50 Proz.  $\text{SO}_3$ -Gehalt oder direkt aus Schwefeltrioxyd und Chlorwasserstoff:  $\text{SO}_3 + \text{HCl} = \text{SO}_3\text{HCl}$  als farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Siedepunkt 155 bis 156° und dem spez. Gew. 1,776 bei 18°, die mit Wasser äußerst lebhaft reagiert:



Die Chlorsulfonsäure ist das stärkste Sulfurierungsmittel und gestattet die Einführung der Sulfogruppe auch in den Fällen, wo rauchende Schwefelsäure versagt. In der Technik stellt man für solche Zwecke meist nicht die freie Sulfosäure dar, sondern man gibt einfach zu rauchender Schwefelsäure völlig trockenes gepulvertes Chlornatrium.

Um die sulfurierende Wirkung kennen zu lernen, bringt man z. B. Benzol zu der Chlorsulfonsäure, wobei alsbald Chlorwasserstoff entweicht und zunächst die Benzolsulfonsäure entsteht:



Läßt man Schwefeltrioxyd auf Natriumchlorid einwirken, so entsteht das Natriumsalz der Chlorpyrosulfosäure,  $\text{NaO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl}$ , das von Wasser schnell zersetzt wird. Natriumfluorid und Ammoniumfluorid verbinden sich mit Schwefeltrioxyd zu den Salzen der Fluorsulfonsäure,  $\text{FSO}_3\text{Me}$ , die in wässriger Lösung kaum zerfallen und neutral reagieren. Entsprechend dieser Beständigkeit entstehen die Salze der Fluorsulfonsäure auch aus den Pyrosulfaten und Fluoriden beim trockenen Erhitzen oder in wässriger Lösung. Die freie Fluorsulfonsäure wird aus den Lösungen von Fluoriden in rauchender Schwefelsäure durch einfache Destillation gewonnen (W. Traube).

Wie der Fluorschwefel,  $\text{SF}_6$ , so ist auch das Sulfurylfluorid,  $\text{SO}_2\text{F}_2$ , welches direkt aus Schwefeldioxyd und Fluor entsteht, ein farb- und geruchloses Gas, vom Siedepunkt ungefähr  $-52^\circ$ , das von Wasser auch bei 150° nicht angegriffen wird und mit Alkalien nur äußerst langsam sich umsetzt.

### Verbindungen von Schwefel und Stickstoff.

#### Schwefelstickstoff, $\text{N}_4\text{S}_4$ .

Diese merkwürdige, viel untersuchte Verbindung entsteht in komplizierter Reaktion aus Chlorschwefel und trockenem Ammoniak bei Gegenwart indifferenten Lösungsmittel, am besten durch Einleiten von über gebranntem Kalk getrocknetem Ammoniak in eine 15 proz. Lösung von Schwefeldichlorid in Benzol unter Eiskühlung. Nach einigen Stunden saugt man den dicken, aus Schwefelstickstoff, Salmiak und Schwefel bestehenden Niederschlag ab, entfernt den Salmiak mit Wasser und kristallisiert den Rückstand aus Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff. Aus dem Benzolfiltrat gewinnt man durch Einengen noch etwas Schwefelstickstoff, so daß die Ausbeute aus 250 g Schwefeldichlorid gegen 33 g beträgt (Schenck). Nach Ruff gelangt man unter Verwendung eines Soxhlet'schen Extraktionsapparates bis zu 43 g Schwefelstickstoff; weil das angebliche Schwefeldichlorid in Wirklichkeit eine Lösung von Schwefeltetrachlorid,  $\text{SnCl}_4$ , und Chlor in Schwefelchlorür,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,

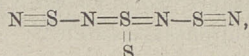


ist, dürfte unter Berücksichtigung der Ausbeute anzunehmen sein, daß die Reaktion sich im wesentlichen zwischen  $\text{SCl}_4$  und  $\text{NH}_3$  abspielt. Auch aus Schwefel und flüssigem wasserfreien Ammoniak erhielt Ruff neben Schwefelwasserstoff Schwefelstickstoff. Außer in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff löst sich der Schwefelstickstoff besonders in Benzaldehyd und in Schwefelkohlenstoff, in letzterem bei  $50^\circ$  zu 15 g auf 1 kg.

Der Schwefelstickstoff bildet schön gelbrote rhombische Nadeln oder Prismen, die bei  $135^\circ$  zu sublimieren beginnen, bei  $178^\circ$  schmelzen und bei  $207^\circ$ , sowie durch Stoß, Schlag und Reibung heftig explodieren. Mit einer Flamme gezündet, brennen kleinere Mengen ohne Explosion mit blauer Flamme ziemlich schnell ab.

Der explosive Zerfall unter Luftabschluß liefert Stickstoff, Schwefel und Spuren von Stickstoffpentasulfid; die entwickelte Wärmemenge beträgt für 1 Gramm ( $= 184 \text{ g}$ ) + 129 Cal.

Das Molekulargewicht nach der Gefrierpunktserniedrigung in Benzaldehyd sowie nach der Siedepunkterhöhung in Schwefelkohlenstoff entspricht der Formel  $\text{N}_4\text{S}_4$  (Schenck). Als Strukturformel erscheint am wahrscheinlichsten die von Ruff und Geisel aufgestellte:



sofern man nicht eine ringförmige Anordnung vorzieht.

Sicherheit läßt sich darüber einstweilen nicht erlangen, weil ein schrittweiser Abbau, wie er sonst bei komplizierteren Stoffen zur Konstitutionsbestimmung herangezogen wird, bis jetzt nur teilweise erreicht worden ist. Die Spaltungen führen meist direkt bis zu den Endprodukten, ohne daß wohldefinierte Zwischenkörper auftreten. So entstehen beim Schütteln mit Wasser allmählich die Ammoniumsalze von schwefliger Säure, Schwefelsäure, Thiochwefelsäure und Trithionsäure; Chlorwasserstoff zerlegt in Salmiak und Chlorschwefel. Brom bildet granatrote Kristalle von  $\text{N}_4\text{S}_4\text{Br}_6$ . Ähnlich schön gefärbte Additionsprodukte entstehen mit  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{WCl}_6$  usw.

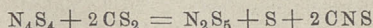
In flüssigem trockenen Ammoniak löst sich der Schwefelstickstoff bei  $-40^\circ$  mit bordeauxroter Farbe unter Bildung von  $\text{N}_4\text{S}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ . Bei  $+100^\circ$  im geschlossenen Rohr entsteht eine tiefblauviolette Lösung, welche beim Abdunsten den gesamten Schwefel als solchen auskristallisieren läßt. Solche intensiv gefärbte Lösungen von tiefblauer bis violettblauer Farbe erhält man auch aus der absolut ammoniakalischen Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff; sie enthalten als färbendes Prinzip Schwefelammoniak,  $[\text{S}(\text{NH}_3)_6]_2$  und  $[\text{S}(\text{NH}_3)_3]_2$ , das auch im Sulfammonium, nämlich der Lösung von Schwefel in wasserfreiem Ammoniak, auftritt.

Setzt man zu der kalten absolut ammoniakalischen Lösung Jodblei, so kristallisieren olivgrüne Prismen von Dithiodiimidblei,  $\text{PbN}_2\text{S}_2 \cdot \text{NH}_3$ ; Quecksilberjodid liefert das hellgelbe Thiodiimidquecksilber,  $\text{HgN}_2\text{S} \cdot \text{NH}_3$ .

Chlorschwefel,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , in Chloroform gelöst, verbindet sich in der Wärme mit dem Schwefelstickstoff zu  $\text{N}_3\text{S}_4\text{Cl}$ , dessen Chlor durch verschiedene andere Säurereste ersetzbar ist.

### Stickstoffpentasulfid, $\text{N}_2\text{S}_5$ ,

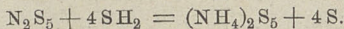
erhielten Muthmann und Clever durch Erhitzen von Schwefelstickstoff mit Schwefelkohlenstoff unter Druck auf  $100^\circ$  neben Polyrhodan:



als tief dunkelrotes Öl vom spez. Gew. 1,901 bei  $18^\circ$ , das bei tiefen Temperaturen zu jodähnlichen Kristallen vom Schmelzpunkt  $+10^\circ$  erstarrt. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt langsamer Zerfall in Stickstoff, Schwefel



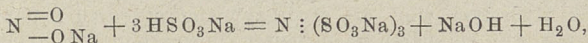
und Schwefelstickstoff, beim Erhitzen erfolgt meist leichte Verpuffung. Diese Verbindung hat den charakteristisch jodähnlichen, aber mehr süßlichen Geruch, wie er sich verbreitet, wenn Schwefelstickstoff unter dem Hammer zur teilweisen Explosion gebracht wird. Alkoholische Kalilauge löst mit intensivst violetterer vergänglicher Färbung, Schwefelwasserstoff spaltet in Ammoniumpolysulfid und Schwefel:



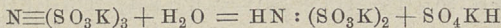
### Schwefelstickstoffsäuren.

Unter dieser Bezeichnung faßt man eine größere Gruppe interessanter Verbindungen zusammen, welche die Sulfogruppe an Stickstoff gebunden enthalten. Läßt man eine konzentrierte, teilweise mit Natronlauge neutralisierte Natriumbisulfidlösung unter Eiskühlung auf Natriumnitrit einwirken, so entsteht eine Reihe von Salzen, die zuerst Frémy, dann Raschig näher untersucht hat. Die Reaktion beruht auf der Bildung von Wasser bzw. Ätznatron aus dem Sauerstoff des Nitrits und dem direkt an Schwefel gebundenen Wasserstoff bzw. Natrium.

Treffen hierbei auf 1 Mol Nitrit 3 Mole Sulfid, so wird aller Sauerstoff im Nitrit ersetzt durch drei Sulfogruppen:

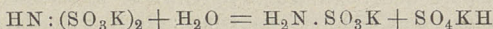


und es entsteht das Natriumsalz der Nitrosulfonsäure,  $\text{N} \equiv (\text{SO}_3\text{H})_3$ , deren Kaliumsalz nach Zusatz einer gesättigten Chlorkaliumlösung in glänzenden Nadeln auskristallisiert. In schwach saurer Lösung werden diese Salze zunächst einmal hydrolysiert:



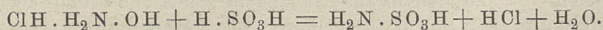
zu imidodisulfonsaurem Kalium und Bisulfat. Diese Imidosulfonate sind in alkalischer oder neutraler Lösung beständig und verbinden sich mit gelbem Quecksilberoxyd zu den sehr schwer löslichen weißen Niederschlägen der Quecksilberimidodisulfonsäure:  $\text{Hg} : [\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2]_2$ . Das imidodisulfonsaure Ammonium,  $\text{NH}_3 \cdot \text{HN} : (\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$ , entsteht auch direkt aus Schwefelsäureanhydrid und trockenem Ammoniak.

In saurer Lösung erfolgt, namentlich in der Wärme, weiterhin Hydrolyse:



unter Bildung von Bisulfat und amidosulfonsaurem Salz. Dieses wird durch Säuren erst bei sehr lange andauerndem Kochen, schneller unter Druck bei 140°, endgültig hydrolysiert zu Ammoniumsalz und Bisulfat.

Die freie Amidosulfonsäure,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ , ist sehr beständig und eignet sich wegen ihrer vorzüglichen Kristallisierbarkeit und weil sie kaum hygroskopisch ist, sehr gut als Ursubstanz für die Einstellung eines bestimmten Säuregrades in der Maßanalyse. Bequemer als auf dem eben angegebenen Wege erhält man sie durch Sättigen einer konzentrierten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit Schwefeldioxyd unter anfänglicher Eiskühlung. Nach zwei bis drei Tagen kristallisiert die Säure in reinem Zustande fast vollkommen aus. Diese Darstellung verläuft wie die vorausgehende unter Wasserbildung aus dem am Stickstoff gebundenen Sauerstoff und dem Wasserstoff der schwefligen Säure:



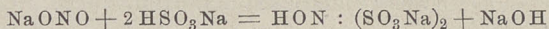
Die Amidosulfonsäure ist eine sehr reaktionsfähige Substanz, sowohl hinsichtlich der Sulfogruppe, indem sie beim Erwärmen mit Phenolen glatt in Ammoniumsalze der Phenylschwefelsäuren übergeht, als auch hinsichtlich der Amidogruppe, die mit einer Reihe von Metalloxyden unter Wasseraustritt



reagiert. So entstehen z. B.  $\text{Hg}:\text{N}.\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $\text{Ag}.\text{HN}.\text{SO}_3\text{K}$ ,  $\text{Au}_2(\text{NSO}_3\text{K})_3$ , sämtlich sehr schön kristallisierte Verbindungen, deren Metalle infolge der Stickstoffbindung vielfach andere Reaktionen zeigen als die gewöhnlichen Salze (K. A. Hofmann).

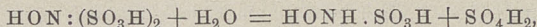
Mit unterchloriger Säure bildet die Amidosulfonsäure die Chloramidosulfonsäure,  $\text{ClHN}.\text{SO}_3\text{H}$ , deren Salze beim Erhitzen lebhaft verzischen (W. Traube).

Läßt man auf 1 Mol Nitrit nur 2 Mol Sulfit einwirken, so entsteht unter sonst völlig analogem Reaktionsverlauf:

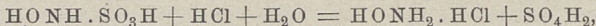


das Salz der Hydroxylamindisulfonsäure. Oxydiert man das Kaliumsalz mit geschlämmtem Bleidioxid in alkalischem Wasser unter Erwärmen, so erhält man eine schön violette Lösung von stickoxyddisulfonsaurem Kalium,  $\text{NO}=(\text{SO}_3\text{K})_2$ , das in reinem Zustande farblos kristallisiert, in isomorpher Mischung mit anderen Salzen aber sowie in Lösung schön violett gefärbt ist. Nach Hantzsch beruht dieses Auftreten der Farbe auf der Bildung der einfachen Moleküle,  $\text{ON}=(\text{SO}_3\text{K})_2$ , während die Entfärbung durch den Zusammentritt zu Doppelmolekülen bewirkt wird, wie ja auch das Stickdioxid von analogem Bau (vgl.  $\text{O}=\text{N}=\text{O}$ ) im dissoziierten einfach molekularen Zustand intensiv gefärbt ist, während das Stickstofftetroxyd,  $(\text{NO}_2)_2$ , farblos ist.

Durch Hydrolyse wird die Hydroxylamindisulfonsäure ganz übereinstimmend mit den vorausgehenden Säuren zunächst in Hydroxylaminmonosulfonsäure übergeführt:



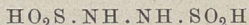
und diese liefert mit Salzsäure bei höherer Temperatur Hydroxylaminsalz:



worauf die Darstellung von Hydroxylamin nach Raschig beruht.

Damit ist die Reihe dieser interessanten Körperklasse noch nicht erschöpft, doch kann hier nur noch das nitrosohydroxylaminsulfonsaure Kalium,  $\text{ON}-\text{N}-(\text{OK})\text{SO}_3\text{K}$ , erwähnt werden, das man durch Sättigen von konzentrierter alkalischer Sulfitlösung mit Stickoxyd erhält. Dieses Salz enthält Stickstoff an Stickstoff gebunden und gibt demgemäß bei gelinder Reduktion Hydrazin.

Aus Ammoniak und Schwefeldioxid entsteht bei Wasserausschluß das Ammoniumsalz der amidoschwefligen Säure:  $\text{H}_2\text{N}.\text{SO}_2\text{NH}_4$ , und ähnlich aus wasserfreiem Hydrazin das Salz der Hydrazindisulfinsäure:



(Ephraim). Schwefeltrioxyd bildet, wie oben schon erwähnt wurde, mit Ammoniak das imidodisulfonsaure Ammonium, mit Hydrazin aber das Salz der Hydrazinmonosulfonsäure,  $\text{H}_2\text{N}.\text{NH}.\text{SO}_3\text{H}$ , die mit Kaliumnitrit in das explosive Kaliumsalz der Azidosulfonsäure,  $\text{KSO}_3.\text{N}_3$ , übergeht (W. Traube). Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure oder besser von Chlorsulfonsäure,  $\text{Cl}.\text{SO}_3\text{H}$ , auf Hydroxylaminsalze erhielt F. Sommer die Hydroxylaminisomonosulfonsäure,  $\text{H}_2\text{N}.\text{O}.\text{SO}_3\text{H}$ , die zum Unterschied von der vorhin besprochenen Hydroxylaminmonosulfonsäure oxydierend wirkt und z. B. aus Jodkalium Jod frei macht.

Sulfamid,  $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$ , vom Schmelzp.  $81^\circ$  und Trisulfimid,  $(\text{SO}_2=\text{NH})_3$ , vom Schmelzp.  $165^\circ$  entstehen aus trockenem Ammoniak und dem Chlorid der Schwefelsäure, dem Sulfurylchlorid,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , nebeneinander. Obwohl hier keine Sulfogruppe mehr vorhanden ist, zeigen doch beide schwach saure Eigenschaften, weil die Amido- und namentlich die Imidogruppe, wenn sie an elektronegative Gruppen gebunden sind, leicht ersetzbaren Wasserstoff enthalten. Sehr charakteristisch ist das in Wasser schwer lösliche, in langen



Nadeln kristallisierende Silbersalz des Trisulfimids,  $(\text{SO}_2\text{NAg})_3$ , für welches Hantzsch eine ringförmige Struktur nachgewiesen hat.

Das Sulfamid kann auch aus Dimethylsulfat,  $\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2$ , mittels flüssigem Ammoniak erhalten werden, wobei zunächst der Methylester der Aminosulfonsäure,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OCH}_3$ , entsteht. Durch Behandeln mit einem Gemisch von wasserfreier Salpetersäure und Schwefelsäure läßt sich das Sulfamid nitrieren zum Nitrosulfamid,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}_2$ , einer zweibasischen Säure, die mit ammoniakalischer Silberlösung ein explosives Silbersalz bildet.

Wie diese ganze Körperklasse zeigt, haftet der Schwefel, namentlich in teilweise oxydierter Form, mit bemerkenswerter Zähigkeit am Stickstoff, so daß mannigfache Umsetzungen möglich sind. Doch bilden sich niemals Schwefelstickstoffverbindungen direkt aus den Komponenten, wie dies ja aus der sehr explosiven Natur des Schwefelstickstoffs selbst ohne weiteres folgt, sondern nur im Gefolge von Reaktionen, bei denen Wasser oder Chlorwasserstoff austritt. Die Bildungstendenz dieser beiden letzteren Endprodukte des Energiegefälles ist das treibende Moment, und der Ersatz von Wasserstoff oder Sauerstoff am Stickstoff durch Schwefel bzw. schwefelhaltige Gruppen ist nur die Folge des Wasser- oder Salzsäureaustrittes.

Besonders der Vergleich der Schwefelstickstoffverbindungen mit den Sauerstoffstickstoffverbindungen zeigt, wie schon eingangs hervorgehoben wurde, daß trotz mancher sonstiger formaler Analogie der Schwefel in seinen Eigenschaften vom Sauerstoff grundverschieden ist.

### Selen, Atomgewicht 79,2,

Schmelzpunkt  $219^0$ , Siedepunkt  $690^0$ , im Vakuum des Kathodenlichtes  $310^0$ .

Wertigkeit 2, 4 und 6.

Das Selen wurde 1817 von Berzelius im Bleikammerschlamm der Gripsholmer Schwefelsäurefabrik entdeckt und wegen seiner Ähnlichkeit mit Tellur (von tellus, die Erde) nach *σελήνη*, auf Griechisch Mond, benannt.

Das Selen gelangt in die Flugstaub- und Bleikammern der Schwefelsäurefabriken aus dem Eisenkies,  $\text{FeS}_2$ , der mitunter kleine Mengen Selen an Stelle von Schwefel enthält.

Außerdem begleitet das Selen öfters den vulkanischen Schwefel, besonders auf den liparischen Inseln, und färbt diesen deutlich orange-gelb. Einige seltene Mineralien, wie Crookesit,  $(\text{Cu}, \text{Ti}, \text{Ag})_2\text{Se}$ , und Eukairit,  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{Se}$ , enthalten Selen als wesentlichen Bestandteil.

Zur Gewinnung ist man auf den Schlamm der Bleikammern angewiesen, den man nach dem Auswaschen mit Cyankaliumlösung erwärmt, bis die rötliche Farbe verschwunden ist. Aus dem gebildeten Selenocyanalkium,  $\text{SeCNK}$ , fällt man durch Salzsäure rotes Selen. Auch durch Erwärmen mit Salpetersäure und Reduzieren der gelösten selenigen Säure mittels Schwefligsäure kann man zunächst rotes Selen gewinnen, das am einfachsten durch Sublimation des Dioxys,  $\text{SeO}_2$ , gereinigt wird.

Das Selen ist das Homologe des Schwefels und bildet mit diesem monokline Mischkristalle, erscheint auch im amorphen Zustande diesem ähnlich, desgleichen in manchen Verbindungen, bildet aber zum Unterschied vom Schwefel eine metallische Modifikation.



Das metallische Selen von hexagonaler Kristallform, dem spez. Gew. 4,80 und dem Schmelzpt. 219° ist grauschwarz gefärbt, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und entsteht aus den anderen Modifikationen beim Erwärmen auf 150° als die beständigste Form.

Die elektrische Leitfähigkeit des metallischen Selens ist an sich sehr gering, nimmt aber bei Belichtung in dem Maße zu, daß man mittels einer dünnen, auf Glas ausgebreiteten Selenschicht, einer Selenzelle, Lichtimpulse in elektrische Stromzunahmen übersetzen kann, die dann ihrerseits ein elektrisches Läutwerk, einen Morseapparat oder ein Glühlämpchen in Tätigkeit bringen, worauf das Photophon, „das elektrische Auge“<sup>1)</sup>, und in neuester Zeit die Fernphotographie von A. Korn gegründet worden ist. Hierbei unterscheidet man eine harte Form des metallischen Selens, die bei raschem Abkühlen entsteht und durch schwache Belichtung wenig beeinflusst wird, sowie eine weiche, auch für schwache Lichteindrücke empfindliche, aber bei starker Belichtung nicht proportional ansprechende Form, die durch längeres Erwärmen auf 200° entsteht.

Nach R. Marc, der sich besonders eingehend mit dieser Untersuchung beschäftigt hat, geht amorphes Selen beim Erhitzen zunächst in die nichtleitende kristalline Form *A* (hellgraue runde Körnchen) über, die sich bei 200° in die leitende Form *B* (längliche Kriställchen) umwandelt. Kühlt man schnell ab, so bleibt *B* zunächst auch bei gewöhnlicher Temperatur erhalten und damit das Selen leitfähig, allmählich aber bildet sich unter Verminderung der Leitfähigkeit die Form *A* zurück. Dieser Vorgang kann durch Zusatz von etwas Silber sehr beschleunigt werden. Das Gleichgewicht:  $\text{Se}_B \rightleftharpoons \text{Se}_A$

ist im Dunkeln und bei Zimmertemperatur auf der Seite von *A* und wird durch Belichtung wie durch Erwärmung auf die Seite von *B* verschoben. Da die Lichtwirkung nur auf die obersten Schichten sich erstreckt und eine Diffusion der Teilchen von *B* in das Innere stattfindet, muß für lichtempfindliche Selenzellen das Material möglichst dünn ausgebreitet sein.

Das rote monokline Selen vom spez. Gew. 4,455 entsteht aus dem amorphen allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, ist mit dem monoklinen Schwefel isomorph, weit schwerer löslich in Schwefelkohlenstoff, schmilzt bei 144°, beginnt aber schon bei 105°, sich in metallisches Selen umzuwandeln.

Das gefällte glasige rote Selen vom spez. Gew. 4,302 geht unter Chinolin oder Anilin bei gewöhnlicher Temperatur in rotes kristallisiertes Selen, unter Toluol bei 98° aber in das metallische Selen über, wobei Spuren von Selen-silber diese Umwandlung sehr beschleunigen.

In Schwefel gelöst, bewirkt Selen eine Gefrierpunktserhöhung, weil sich Mischkristalle abscheiden. In Diphenyl oder Anthrachinon bildet das Selen  $\text{Se}_2$ -Moleküle, in Jod aber wird das Selen bis zu  $\text{Se}_3$ -Molekülen dissoziiert (E. Beckmann). Im geschmolzenen Quecksilberchlorid überwiegen bei konzentrierteren Lösungen  $\text{Se}_3$ -Moleküle, in verdünnteren  $\text{Se}_4$ -Moleküle (Olivari). Die Dampfdichte entspricht bei 900 bis 1800°  $\text{Se}_3$ -Molekülen.

<sup>1)</sup> Das elektrische Auge besteht in einer hochempfindlichen Selenzelle, die in ein elektrisches Läutwerk eingeschaltet ist und schon durch die schwache Lichtwirkung, wie sie ein brennendes Streichholz hervorbringt, ausgelöst wird. Es wird als Schutz gegen Diebstahl in Kellerräumen untergebracht (Böcker & Co., Berlin).



Fällt man selenige Säure in stark salzsaurer Lösung mit schwefliger Säure, so erscheint das amorphe Selen zunächst als prächtig hellroter Niederschlag, der allmählich dunkler wird. In starker Verdünnung und bei Ausschluß starker Säuren bleibt das Selen in kolloidaler Form von prachtvoll zinnoberroter Farbe gelöst. Sehr beständig ist das aus seleniger Säure mittels Hydrazinhydrat in der Wärme und darauffolgende Verdünnung dargestellte, in der Aufsicht korallenrote, in der Durchsicht bläuliche kolloide Selen. Auch Gläser lassen sich mittels feinst verteiltem Selen in ähnlicher Weise färben.

Kolloide Lösungen von Selen in organischen Medien erhält man durch Schmelzen von Selen mit Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Phenol, Diphenylamin usw. Dabei tritt Selen in die Schmelze über und nach dem Erstarren erhält man prachtvoll rot reflektierende, in der Durchsicht blaue Massen.

In rauchender Schwefelsäure löst sich Selen mit intensiv grüner Farbe auf.

Selenwasserstoff,  $\text{SeH}_2$ , vom Siedep. —  $42^\circ$  und dem Schmelzp. —  $64^\circ$ , wird am besten nach W. Hempel aus Seleneisen und Salzsäure dargestellt, ähnlich wie der Schwefelwasserstoff. Das Seleneisen gewinnt man durch Überleiten von Selendampf in einer Wasserstoffatmosphäre über glühenden Eisendraht. Der Geruch des Selenwasserstoffs erinnert an faulen Rettich, die Wirkung ist weit schlimmer als die von Schwefelwasserstoff, indem die Schleimhäute der Nase und der Augen auf das heftigste und nachhaltigste gereizt und entzündet werden. In Wasser löst sich das Gas leichter auf als Schwefelwasserstoff und zeigt deutlich saure Reaktion. An der Luft fällt alsbald rotes Selen aus, wie denn überhaupt der Selenwasserstoff entsprechend seiner negativen Bildungswärme:  $\text{H}_2 + \text{Se Kristallin} = \text{H}_2\text{Se} - 17,5 \text{ Cal.}$  sehr unbeständig ist. Selenwasserstoff liefert mit schwefliger Säure gelbes Schwefelselenid,  $\text{SSe}_2$ .

### Selendioxyd, $\text{SeO}_2$ , Selenigsäureanhydrid,

entsteht beim Verbrennen von Selen im Sauerstoffstrom, am besten in der Weise, daß man in einem 1,5 m langen und 2 cm weiten Glasrohr ein mit Selen gefülltes Porzellanschiffchen an einem Ende einführt, von außen mit einem Teclubrenner erhitzt und trockenen Sauerstoff darüberleitet. Das Selen verbrennt mit glänzend blauem Licht, und in dem schräg nach aufwärts gerichteten Rohr sammelt sich das Selendioxyd als weiße Kristallmasse an, die bei  $300^\circ$  lebhaft verdampft, ohne vorher zu schmelzen. An der Luft brennt das Selen nicht weiter, sondern erlischt, sobald die Flamme eines Bunsenbrenners wieder entfernt worden ist, färbt aber diese schön blau unter Verbreitung eines scharfen, rettichähnlichen Geruchs.

Von der schwefligen Säure unterscheidet sich die selenige Säure außer in physikalischer Hinsicht namentlich durch die viel leichtere Reduzierbarkeit.

Wie schon erwähnt, reduziert schweflige Säure zu rotem Selen, auch organische Stoffe, wie Staubeilchen, wirken insbesondere im Licht im selben Sinne, desgleichen Jodwasserstoff unter Freiwerden von Jod.

Schwefelwasserstoff erzeugt in wässrigen Lösungen von seleniger Säure ein schön rötlichgelbes, aus Schwefel und Selen gemischtes Hydrosol.

### Selensäure, $\text{SeO}_4\text{H}_2$ ,

vom Schmelzp.  $58^\circ$  wird am einfachsten dargestellt durch Oxydation von 10 g Selendioxyd in 100 ccm Wasser mit 6 g Kaliumbromat,  $\text{KBrO}_3$ , und



5 cm konzentrierter Salpetersäure beim Einengen, Fällung als Baryumseleniat und Zerlegung desselben mit der berechneten Menge Schwefelsäure. Natriumseleniat erhält man aus 100 g Selen und 500 g Natriumperoxyd durch Schmelzen im Nickeltiegel.

Aus der wässerigen Lösung entstehen durch Einengen zwei kristallisierbare Hydrate,  $\text{SeO}_4\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Schmelzp.  $26^\circ$ , und  $\text{SeO}_4\text{H}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Schmelzp.  $51,7^\circ$  (R. Kremann). Die konzentrierte Selensäure ist der Schwefelsäure ähnlich, aber minder stark ätzend und leichter reduzierbar, so z. B. schon durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure, wobei Chlor entweicht. Die Salze gleichen vielfach den Sulfaten und sind meist mit diesen isomorph, wie z. B. Kupferseleniat und Natriumseleniat. Das Baryumseleniat ist gleich dem Baryumsulfat in Wasser unlöslich, wird aber von Salzsäure gelöst.

### Selenhalogenide.

Selen wird zum Unterschied vom Schwefel durch Chlor lebhaft angegriffen und in weißes Tetrachlorid,  $\text{SeCl}_4$ , bei  $170$  bis  $180^\circ$  sublimierend, übergeführt. Das Selenchlorür,  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$ , wird aus granuliertem metallischen Selen mit der berechneten Menge flüssigen Chlors durch allmähliches Erwärmen auf  $100^\circ$  als rotbraune Flüssigkeit erhalten. Dieses Selenchlorür zerfällt, im Gegensatz zu dem Schwefelchlorür,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , auch bei vorsichtigem Destillieren in freies Selen und das Tetrachlorid. Während aus Schwefel und siedendem Brom nur das Bromür,  $\text{S}_2\text{Br}_2$ , entsteht, liefert Selen mit Brom sowohl  $\text{Se}_2\text{Br}_2$  als auch  $\text{SeBr}_4$ . Mit Wasser zerfallen die Selenchloride nach den Gleichungen  $2\text{Se}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SeO}_2 + 3\text{Se} + 4\text{HCl}$  und  $\text{SeCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SeO}_2 + 4\text{HCl}$  (E. Beckmann).

Mit Schwefeltrioxyd verbindet sich das Selenotetrachlorid und das -tetrabromid zu  $\text{SO}_3 \cdot \text{SeCl}_4$ , farblose Kristallmasse vom Schmelzp.  $165^\circ$ ;  $2\text{SeCl}_4 \cdot 3\text{SO}_3$ , Schmelzp.  $145^\circ$ ;  $\text{SeBr}_4 \cdot 2\text{SO}_3$ , hellgelbe Nadeln;  $\text{SeOBr}_2 \cdot \text{SO}_3$ , gelbe Kristalle (W. Prandtl).

Aus Selen und Fluor entsteht nur das Tetrafluorid,  $\text{SeF}_4$ , als farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Siedepunkt etwa  $100^\circ$ , Schmelzp.  $-80^\circ$ . Wasser zersetzt vollständig zu Flußsäure und seleniger Säure; die Bunsenflamme wird durch den Dampf intensiv blau gefärbt (P. Lebeau).

Selencyankalium,  $\text{SeCNK}$ , und Selenstickstoff,  $\text{Se}_4\text{N}_4$ , entstehen auf dieselbe Weise wie die entsprechenden Schwefelverbindungen, zerfallen aber viel leichter als diese; so scheidet z. B. das Selencyankalium beim Ansäuern freies Selen ab und der rote Selenstickstoff explodiert trocken schon bei leichtem Reiben mit einem Holzspan.

Von seiten der organischen Chemie bringt man dem Selen neuerdings erhöhtes Interesse entgegen, weil es scheint, als ob Selenverbindungen spezifisch zersetzende Wirkungen auf Krebszellen und Krebstumoren ausüben. So hat man unter anderem einen Selenindigo, Selenazinfarbstoffe, Selenpyrazolon und Selenopyrin dargestellt.

### Tellur, Te, Atomgewicht = 127,5.

Wertigkeit 2, 4 und 6.

Schmelzpunkt gegen  $450^\circ$ , Siedepunkt gegen  $1400^\circ$ , spezifisches Gewicht 6,2.

Tellur findet sich elementar, hexagonal rhomboedrisch kristallisiert, auch als blättriges Tellurwismut, Tellurblei,  $\text{PbTe}$ , Tellursilber,  $\text{Ag}_2\text{Te}$ , Tellurgoldsilber,  $(\text{Ag}, \text{Au})_2\text{Te}$ , Schrifterz,  $(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}_2$ , Blättererz,  $(\text{AuPbSb})$ -Tellurid, namentlich in Siebenbürgen, auch in Ungarn, Kalifornien, Brasilien, Bolivia auf den dortigen Gold- und Silberlagerstätten. Auch die Golderze der Elfenbeinküste sind tellurhaltig.



In Schemnitz (Ungarn) trennt man das Tellur vom Gold durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure und fällt aus der Lösung das freie Tellur mittels schwefliger Säure. Zur Reinigung oxydiert man dieses mit Salpetersäure und kristallisiert das basische Nitrat  $\text{Te}_2\text{O}_4 \cdot \text{NO}_3\text{H}$  wiederholt aus verdünnter Salpetersäure. Auch die Tellursäure kristallisiert ausgezeichnet und eignet sich zur endgültigen Reinigung. Durch Glühen im Wasserstoffstrom und Destillieren gewinnt man das reine Metall. Im Vakuum des grünen Kathodenlichtes siedet dieses schon bei  $550^0$  (Krafft).

Zur Trennung des Tellurs von den Schwermetallen, insbesondere vom Kupfer, oxydiert man durch Eindampfen mit Salpetersäure zu telluriger Säure, löst diese in Kalilauge und führt mittels Ammonpersulfat das Tellurit in Tellurat über. Nach dem Aufkochen mit verdünnter Schwefelsäure werden die Schwermetalle durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Tellur aus dem Filtrate durch Salzsäure und schweflige Säure (unter Druck) elementar abgeschieden (B. Brauner).

Das Atomgewicht des Tellurs = 127,5 liegt höher als das des Jods = 126,9, so daß man nach dem periodischen System der Elemente das Tellur in die Gruppe der Platinmetalle verweisen wollte. In der Tat ist dem Aussehen nach das Tellur dem Osmium nicht unähnlich, hat typischen Metallcharakter, ist metallisch glänzend, sehr spröde, leitet die Wärme und Elektrizität ziemlich gut. Aber diese Kriterien finden sich, wenn auch undeutlicher, schon bei der metallischen Form des Selen, und das chemische Verhalten des Tellurs läßt keinen Zweifel an der Zugehörigkeit zur Schwefel-Selengruppe.

Auf Grund der Röntgenstrahlenspektren kommt nach neuesten Ermittlungen dem Tellur die niedrigere, dem Jod die höhere Ordnungszahl zu, und man hat jetzt bestimmte Anhaltspunkte dafür, daß die Atomgewichte der Elemente keine einfachen Naturkonstanten sind, sondern Größen von höherer, komplizierterer Ordnung.

Wegen des abnormen Atomgewichts sind in neuester Zeit außerordentlich zahlreiche Bestimmungen ausgeführt worden, so von Baker, Norris, Dennis, Pellini, Gutbier, Köthner, Scott, Staudenmeyer, Lenher, die sämtlich Werte ergaben, die mindestens sehr nahe an 127,5 liegen und zudem mit anderen Bestimmungen von Marckwald und Krafft den Beweis lieferten, daß das Tellur nicht zerlegbar ist und daß keine Beimengung eines fremden Elementes den höheren Wert des Atomgewichtes verursacht.

Daß man das Tellur als das Homologe des Selen anzu sehen hat, folgt zunächst daraus, daß Tellur und Schwefel keine Verbindungen miteinander bilden, sondern nur zwei Reihen von Mischkristallen mit dem Schmelzpunktminimum von  $106^0$ . Gegen Schwefelalkali- und Schwefelammonlösungen verhält sich das Tellur ähnlich wie Schwefel und Selen. Aus einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung von Kaliumtellurit fällt ein schwarzer Niederschlag, aus dessen Lösung in Schwefelbaryum das Salz  $\text{Ba}_2\text{S}_7\text{Te}_2$  in gelben Kristallen (triklin) erhalten wurde (F. M. Jaeger).

Die Analogie zwischen Tellur, Selen und Schwefel zeigt sich besonders auffällig in der Bildung intensiv gefärbter Lösungen mit



Schwefeltrioxyd, rauchender Schwefelsäure oder konzentrierter Schwefelsäure. Tellur löst sich darin langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen mit intensiv prachtvoll rubinroter Farbe, fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus und wird bei längerem Erhitzen mit rauchender Säure zu Tellurdioxyd oxydiert, das ein gegen Wasser unbeständiges Sulfat bildet.

### Tellurwasserstoff, $\text{TeH}_2$ .

Wie Schwefel und Selen, so verbindet sich auch das Tellur mit elektropositiven Elementen zu Telluriden.  $\text{Na}_2\text{Te}$  ist bronzefarben, kristallisiert aber aus luftfreiem Wasser farblos aus. Bei überschüssigem Tellur entsteht das metallglänzende  $\text{Na}_4\text{Te}_3$ , das sich in Wasser zunächst mit roter Farbe löst und bald in Tellur und einfaches Tellurid zerfällt. Zinktellurid ist gelb, Cadmiumtellurid braun, Nickeltellurid schwarz gefärbt.

An der Luft scheiden die löslichen Telluride alsbald freies Tellur ab, wie denn der Tellurwasserstoff selbst viel unbeständiger ist als Schwefel- und Selenwasserstoff.

W. Hempel fand, daß Alkali- und Erdalkalitelluride beim Zersetzen mit Salzsäure neben freiem Tellur und Wasserstoff nur gegen 8 Proz.  $\text{TeH}_2$  geben. Dagegen erhielt er 44 Proz. Tellurwasserstoff durch kathodische Reduktion von Tellur, das in einer Röhre mit dem stromführenden Kupferdraht eingeschmolzen und dann an einem Ende freigelegt war, in 50 Proz. Schwefelsäure als Elektrolyten und bei starker Kühlung unter 4,5 Amp. und etwa 100 Volt Spannung. L. M. Dennis stellte den Tellurwasserstoff dar aus Aluminiumtellurid mit verdünnter Salzsäure und ermittelte den Siedepunkt zu  $0^\circ$ , den Schmelzpunkt zu  $-57^\circ$ .

Tellurwasserstoff ist ein farbloses, sehr giftiges und äußerst übelriechendes Gas. Auch die einfacheren organischen Verbindungen des Tellurs sind höchst unangenehme Stoffe. Gelangt Tellur in den menschlichen Organismus, so nimmt auch bei äußerst geringen Mengen der Schweiß einen üblen Geruch an; größere Mengen wirken nachhaltig vergiftend auf das Nervensystem. Aus diesem Grunde müssen Wismutpräparate für den medizinischen Gebrauch besonders sorgfältig von dem aus den natürlichen Vorkommnissen anhaftenden Tellur befreit werden. Auch an Goldplomben, die aus tellurhaltigem ungarischen oder siebenbürgenischem, schlecht gereinigtem Gold dargestellt sind, macht sich die Wirkung des Tellurs bisweilen geltend.

### Oxyde des Tellurs.

Ein niederes dunkelbraunes Oxyd,  $\text{TeO}$ , scheint sich aus Tellur und Schwefeltrioxyd beim Erwärmen und Verdampfen des letzteren zu bilden. Beständig ist das Tellurdioxyd,  $\text{TeO}_2$ , das aus dem Metall beim Erhitzen im Sauerstoffstrom als farblose, in Form von Oktaedern sublimierende Kristallmasse entsteht und als weißer Rauch auftritt, wenn man Tellur oder tellurhaltige Erze in der Bunsenflamme erhitzt. Hierbei färbt sich diese fahlbläulichgrün. In Lösung entsteht die tellurige Säure  $\text{TeO}_3\text{H}_2$  bzw. ihr basisches Nitrat  $2\text{TeO}_2 \cdot \text{NO}_3\text{H}$  beim Erwärmen des Metalls mit Oxydationsmitteln, zumal mit Salpetersäure. Erwärmt man die säurefreie, kolloide, wässrige Lösung, so fällt wasserfreies  $\text{TeO}_2$  aus. Beim Zusammenschmelzen von Tellurdioxyd mit Alkalihydroxyden oder Alkalicarbonaten entstehen, je nach den Mengenverhältnissen, verschiedene aus Wasser kristallisierbare Tellurite, wie z. B. Kaliummonotellurit,  $\text{K}_2\text{TeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Ditellurit,  $\text{K}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ , Tritellurit und selbst Tetratellurite, wie  $\text{K}_2\text{Te}_4\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , als mäßig lösliche Salze. Die Monotellurite nehmen an der Luft bei etwa  $450^\circ$  Sauerstoff auf



und liefern die entsprechenden Tellurate. Mit steigendem Tellurgehalt nimmt diese Oxydierbarkeit ab und verschwindet bei den Tetratelluriten gänzlich (Lenher).

Die Tellursäure,  $\text{Te}(\text{OH})_6$ , entsteht durch Oxydation von Tellur oder Tellurdioxyd mit verdünnter Salpetersäure und Chromsäure (Staudenmayer) oder als Kaliumsalz durch abwechselndes Eintragen von Tellurdioxyd und Wasserstoffperoxyd von 15 Proz. Gehalt in 30proz. wässrige Atzkalilösung bei 60 bis 70°. Wenn das angewendete Tellurdioxyd gelöst ist, gibt man nochmals Wasserstoffperoxyd hinzu, kocht, filtriert und fällt die Säure mit überschüssiger konzentrierter Salpetersäure. Durch Lösen in wenig heißem Wasser und Fällern mit konzentrierter Salpetersäure wird die Tellursäure weiter gereinigt, auf dem Wasserbad getrocknet und schließlich nochmals aus Wasser umkristallisiert (Gutbier). Diese Säure bildet farblose große hexagonale, meist prismatische Kristalle, die bei 90° noch kein Wasser verlieren, bei 160° aber in das gelbe Trioxyd,  $\text{TeO}_3$ , übergehen. Die gesättigten wässrigen Lösungen enthalten bei 10° 25,3 Proz., bei 30° 33,4 Proz., bei 80° 51,6 Proz., bei 100° 60,8 Proz. auf  $\text{TeO}_4\text{H}_2$  berechnete Säure.

Die Salze der Tellursäure, wie  $\text{K}_2\text{TeO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{TeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , zeigen keine nähere Analogie mit den Seleniaten oder Sulfaten, wie ja auch die freie Säure den abnormen Gehalt von sechs Hydroxylgruppen aufweist und dabei so schwach ist, daß sie sich ähnlich wie Schwefelwasserstoff oder Blausäure mit keinem Indikator titrieren läßt. Das Baryumsalz kristallisiert wasserhaltig und ist in Salzsäure leicht löslich.

Die Tellursäure und die tellurige Säure sind in saurer und besonders in alkalischer Lösung leicht reduzierbar bis zum metallischen Tellur, so z. B. durch schweflige Säure, Zink, Traubenzucker, Hyposulfit. Bei Ausschluß starker Elektrolyte kann man verdünnte wässrige Tellursäure mittels sehr verdünnter Hydrazinhydratlösung in kolloides Tellur überführen (Gutbier). Da die Tellursäure mit Wasserdämpfen etwas flüchtig ist, können leicht kleine Mengen in die Lunge geraten, wo schon 1 mg Tellursäure dem Atemtagelang einen penetranten Knoblauchgeruch erteilt (Mylius).

Mit Chlor und Brom vereinigt sich das Tellur in der Wärme unter Feuererscheinung zum Tetrachlorid,  $\text{TeCl}_4$ , farblose Kristalle vom Schmelzp. 214° und Siedep. 414°, bzw. Tetrabromid,  $\text{TeBr}_4$ , gelbe lockere Masse, die leicht in das Dibromid und freies Brom zerfällt, im Vakuum bei 300° in feuerroten kristallinen Krusten sublimiert.

Wasser spaltet diese Verbindungen schließlich in tellurige Säure und Salzsäure bzw. Bromwasserstoffsäure; doch entstehen mit Salmiak-, Chlorkalium-, Bromkaliumlösungen in gelben bis roten Oktaedern kristallisierbare Chloro- und Bromosalze, wie  $\text{TeCl}_6(\text{NH}_4)_2$ ,  $\text{TeBr}_6(\text{NH}_4)_2$ ,  $\text{TeBr}_6\text{K}_2$ , die neuerdings Gutbier näher untersucht hat.

## Gruppe der Halogene.

Die Halogene Fluor, Chlor, Brom, Jod sind Elemente, die auch ohne Vermittelung von Sauerstoff mit dem Wasserstoff Säuren bilden, wie  $\text{FH}$ ,  $\text{ClH}$ ,  $\text{BrH}$ ,  $\text{JH}$ , und demgemäß sich direkt mit Metallen zu Salzen verbinden, unter denen das Chlornatrium,  $\text{NaCl}$ , als Kochsalz am längsten bekannt ist. Wegen dieser unmittelbaren Salzbildung nennt man diese Elemente Halogene = Salzbildner.



**Chlor**, Zeichen **Cl**, Atomgewicht 35,46 (Sauerstoff = 16),

Wertigkeit 1, 4, 5 und 7.

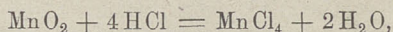
Siedepunkt  $-33,6^{\circ}$ , Schmelzpunkt  $-102^{\circ}$ , kritische Temperatur  $+141^{\circ}$ , kritischer Druck 84 Atmosphären. Spezifisches Gewicht des flüssigen Chlors 1,469 bei  $0^{\circ}$ . 1 Liter Chlorgas wiegt bei  $0^{\circ}$  und 760 mm Druck 3,2 g. Die Dampfdichte entspricht bis  $1200^{\circ}$   $\text{Cl}_2$ -Molekülen, oberhalb  $1400^{\circ}$  scheint die Dissoziation in Chloratome zu beginnen.

**Vorkommen.** Der Chlorgehalt der uns bekannten Erdoberfläche beträgt etwa 0,15 Proz., doch findet sich das Chlor nirgends in freiem Zustande in der Natur, sondern stets gebunden. Chlorwasserstoff tritt untergeordnet in vulkanischen Gasen auf, während die Chloride, wie Chlornatrium, Chlormagnesium, Chlorkalium, sich im Meerwasser und in den Salzlagern in großen Mengen vorfinden. Hierüber wird bei dem Vorkommen der Alkali- und Erdalkalimetalle noch näher berichtet werden. Hier sei nur bemerkt, daß im Wasser der Ozeane das Chlor mit 2 Proz. vertreten ist, und zwar hauptsächlich in Form von Chlornatrium, während in Kochsalz- und Solquellen der Chlorgehalt bis auf 15 Proz. ansteigt.

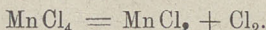
Das Chlor wurde 1774 von Scheele aus Salzsäure und Braunstein hergestellt und als dephlogistierte Salzsäure bezeichnet. Berthollet hielt die Salzsäure wegen ihrer Säurenatur für eine Sauerstoffverbindung des hypothetischen Elements Murium und demgemäß das Chlor für ein höheres Oxyd des Muriums, zumal das Chlor, im Wasser gelöst, unter der Einwirkung des Sonnenlichtes Sauerstoff entwickelt. Die Benennung Murium für das fragliche Element stammt von dem lateinischen Wort muria die Salzbrühe und fand sich bis vor kurzem noch in der pharmazeutischen Bezeichnung Acidum muriaticum für Salzsäure.

Erst Davy erkannte im Chlorgas das freie Element und nannte dieses Chlor von  $\chi\lambda\omega\rho\acute{o}s$  gelbgrün nach der Farbe des Gases.

**Darstellung.** Die historische Gewinnung aus Braunstein und Salzsäure beruht auf der Bildung von Mangantetrachlorid:



das beim Erwärmen in Manganchlorür und freies Chlor zerfällt:



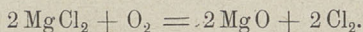
Die Wiedergewinnung des Mangandioxyds aus dem Chlorür mittels gelöschtem Kalk und Luft (s. bei Mangan) nach dem Weldon-Verfahren (1866) ermöglichte die Darstellung größerer Mengen von Chlor auf diesem Wege.

Auch mit Hilfe des Luftsauerstoffs läßt sich die Salzsäure zu freiem Chlor oxydieren:  $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , wenn man als Sauerstoffüberträger Kupferoxyd auf porösen Steinen, wie Bimsstein,



dem erwärmten Luft-Salzsäuregemisch darbietet. Dieser Deacon-Prozeß liefert aber wegen des Luftstickstoffs nur verdünntes Chlor von etwa 8 Proz. Gehalt.

Aus Chlormagnesium, das aus den Staßfurter Kalisalzbergwerken in beliebiger Menge zu Gebote steht, kann man gleichfalls durch den Luftsauerstoff bei hoher Temperatur Chlor darstellen:

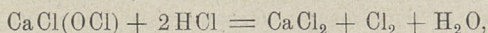


Seit der Einführung der elektrolytischen Verfahren (1890) zur Herstellung von Ätzkali und Ätznatron erhält man sehr große Mengen Chlor als Nebenprodukt bei der Elektrolyse wässriger Lösungen von Chlorkalium und Chlornatrium, und zwar an der Anode, während an der Kathode die Alkalilauge sich ansammelt und Wasserstoff entweicht. Näheres hierüber s. bei den Alkalichloriden.

Auch die elektrolytische Gewinnung von Zink und Magnesium aus den Chloriden liefert nennenswerte Mengen Chlor.

Die deutsche Industrie produzierte vor dem Kriege jährlich gegen 70000 t freies Chlor, wovon etwa 30000 t auf Chlorkalk, 20000 t auf organische Chlorverbindungen, zumal auf Chloressigsäure für synthetischen Indigo verwendet wurden, während 20000 t für verschiedene andere Zwecke, wie z. B. die Entzinnung von Weißblech, als flüssiges Chlor in eisernen Zylindern komprimiert in den Handel kamen.

Im Laboratorium stellt man das Chlor aus gepreßtem Chlorkalk,  $\text{CaCl}(\text{OCl})$ , und Salzsäure im Kippschen Apparat dar:



bisweilen auch, wenn ein höherer Reinheitsgrad erforderlich ist, aus Kaliumbichromat,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , und Salzsäure.

Nach Graebe gewinnt man reines Chlor am besten durch Auf-tropfen von 20proz. Salzsäure auf Kaliumpermanganat; L. Wöhler empfiehlt für sauerstofffreies Chlorgas die Anwendung von gefällttem Mangandioxyd an Stelle von Permanganat.

Das Chlor ist ein gelbgrünes Gas, das 2,5mal so viel wiegt wie das gleiche Volumen Luft, von außerordentlich großer Reaktionsfähigkeit und durchdringendem Geruch. Es greift die Atmungsorgane schon bei einer Verdünnung mit der 200fachen Menge Luft so heftig an, daß binnen weniger Minuten infolge der inneren Verätzungen Erstickung eintritt.

Nach K. B. Lehmann ist ein Gehalt der Luft an Chlor bei 0,01 Proz. noch lebensgefährlich, 0,001 Proz. ruft bereits schwere Schädigungen der Lunge hervor; 0,0001 Proz. reizt noch die Atmungsorgane, ist aber nicht mehr gefährlich.

Nachhaltige typische Vergiftungen, wie sie die Oxyde des Stickstoffs hervorrufen, sind indessen vom Chlor nicht zu befürchten, wenn auch die Zerstörung der empfindlichen Teile der Atmungsorgane mannigfache Schäden nach sich ziehen kann.



Bei  $-15^{\circ}$  unter 4 bis 5 Atm. Druck wird das Chlor verflüssigt. Der Dampfdruck des flüssigen Chlors beträgt:

t		t	
$-40^{\circ}$	560 mm Quecksilber	$+20^{\circ}$	6,62 Atm.
$-30$	1,2 At.	$+30$	8,75 „
$-20$	1,84 „	$+40$	11,5 „
$-10$	2,63 „	$+70$	23 „
0	3,66 „	$+100$	41,7 „
$+10$	4,95 „		

Flüssiges Chlor leitet den elektrischen Strom nicht, auch die Lösungen von Brom, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Wasser und organischen Salzen im Chlor sind fast gar nicht dissoziiert, was zusammenhängt mit der niederen Dielektrizitätskonstanten des flüssigen Chlors  $= 2,15$  bei  $-60^{\circ}$ .

Im Wasser löst sich das Chlor beträchtlich auf: bei  $10^{\circ}$  3,1 Vol. Chlorgas, bei  $20^{\circ}$  2,26 Vol. auf 1 Vol. Wasser. Bei Temperaturen unterhalb  $+8^{\circ}$  scheidet sich das kristalline Chlorhydrat,  $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , ab, bei  $-0,24^{\circ}$  liegt der kryohydratische Punkt, bei dem Eis und Chlorhydrat nebeneinander auskristallisieren. Das Chlorwasser, Aqua chlorata, zeigt Farbe und Geruch des freien Chlors, enthält aber neben diesem im Gleichgewicht Salzsäure und unterchlorige Säure:  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{ClOH}$ , oder wegen der elektrolytischen Dissoziation der Salzsäure:  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}' + \text{ClOH}$ .

Diese letztere zerfällt im Licht in Salzsäure und Sauerstoff, so daß die Reaktion von links nach rechts weiterschreitet, bis zuletzt nur noch Salzsäure in der Lösung vorhanden ist. Um das Licht abzuhalten, zumal die besonders wirksamen blauen und violetten Strahlen, bewahrt man das Chlorwasser in braunen Glasflaschen auf. Die Gegenwart von Brom beschleunigt diese Photolyse der unterchlorigen Säure und damit die des Chlorwassers (Milbauer). Im Chlorwasser vollzieht sich demnach die Hydrolyse des Chlormoleküls, d. h. es wird gespalten, und die Atome binden sich an die Bestandteile des Wassers, nämlich an Wasserstoff und an die Hydroxylgruppe.

**Chemische Eigenschaften.** Das Chlor gehört zu den reaktionsfähigsten Elementen und verbindet sich, abgesehen von Stickstoff, den Edelgasen, Sauerstoff, Kohlenstoff und Iridium, mit allen übrigen Elementen direkt, meist schon bei niederen Temperaturen und unter solcher Wärmeentwicklung, daß alsbald Feuererscheinung auftritt. Füllt man die Flasche (Fig. 55) mit Chlorgas und gibt in das mittels Gummischlauch oben angesetzte Kölbchen gepulvertes Arsen, Antimon oder Wismut, so kann durch Heben des Kölbchens das Metallpulver in das Chlorgas geschüttet werden, worauf unter glänzender Feuererscheinung die Chloride  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{BiCl}_3$  entstehen. Phosphor gibt mit flüssigem Chlor unter Explosion, mit gasförmigem unter Feuererscheinung  $\text{PCl}_3$  und  $\text{PCl}_5$ . Kalium, Natrium, Magnesium behalten zwar bei  $-80^{\circ}$  in



flüssigem Chlor ihren Glanz, reagieren aber bei gewöhnlicher Temperatur explosionsartig heftig. Feuchtes Quecksilber, Zinn, Kupfer, Eisenpulver gehen bei  $15^{\circ}$  rasch in die Chloride über, Aluminium entflammt in flüssigem Chlor nach einiger Zeit freiwillig. Auch Gold wird vom Chlorgas in Goldchlorid verwandelt und von Chlorwasser schnell gelöst. Hiervon macht man Gebrauch zur Extrahierung von Gold aus Kiesabbränden nach dem Plattner-Verfahren, wobei das Eisenoxyd ungelöst bleibt. Unechtes, aus einer Kupfer-Zinklegierung bestehendes Blattgold erglüht beim Eintauchen in Chlorgas.

Mit Wasserstoff verbindet sich das Chlor bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln nicht, wohl aber im Lichte nach Maßgabe der Intensität der absorbierten, insbesondere der stärker brechbaren blauen, violetten und ultravioletten Strahlen. Hierauf beruht der Strahlungsmesser von Draper (1843), den Bunsen und Roscoe vervollkommen haben.

Im direkten Sonnenlicht oder unter der Einwirkung der von brennendem Magnesiumdraht ausgesendeten Strahlen explodiert die Mischung gleicher Volumina Chlor- und Wasserstoffgas ziemlich heftig, weshalb man sie auch Chlorknallgas nennt.

Hierbei entstehen aus 1 Vol. Chlorgas und 1 Vol. Wasserstoffgas 2 Vol. Chlorwasserstoffgas. Unter Berücksichtigung der bei der Knallgasreaktion (s. bei Wasser) erörterten Hypothese von Avogadro folgt daraus, daß

1 Mol Chlorgas + 1 Mol Wasserstoff geben 2 Mol Chlorwasserstoff.

Demnach ist sowohl das Chlor- als auch das Wasserstoffmolekül aus zwei oder einem Multiplum von 2 At. zusammengesetzt. Da alle uns bekannten Umsetzungen dieser Gase durch die einfachste Annahme von 2 At. in diesen Molekülen verständlich werden, so genügt uns diese, und wir kommen zu der einfachen Gleichung:  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HCl}$  und damit zur Formel des Chlorwasserstoffs.

Dabei beträgt die Bildungswärme von 1 Mol  $\text{HCl}$  ( $= 36,46 \text{ g}$ ) + 22 Cal., also erheblich weniger als die Wärmeentwicklung bei der Bildung von Wasserdampf  $= + 58 \text{ Cal.}$ , weshalb auch die Explosion von Chlorknallgas nicht so gewaltig ist wie die von Sauerstoffknallgas.

Senkt man eine Wasserstoffflamme in einen mit Chlorgas gefüllten Glaszylinder, so brennt sie darin weiter und es treten dicke Salzsäurenebel auf. Um eine dauernde Chlor-Wasserstoffflamme zu erhalten, bedient man sich der Versuchsanordnung Fig. 56, durch die Wasserstoff im Chlorgas verbrannt wird. Umgekehrt brennt natürlich auch das Chlor im Wasserstoff, wenn man in den Zylinder Wasserstoff einleitet und das Chlor durch die innere Röhre strömen läßt.

Fig. 55.



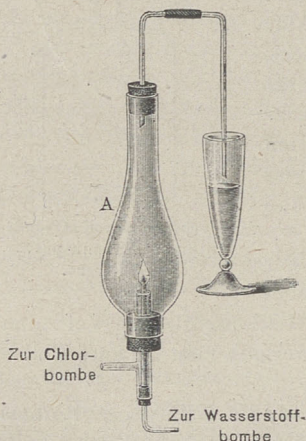
Verbrennen von Arsen-,  
Antimon-, Wismutpulver  
in Chlorgas.



Auf diese umgekehrte Chlorwasserstoffflamme hat Friedrich Meyer kürzlich eine sehr hübsche Reduktionsmethode flüchtiger Chloride gegründet.

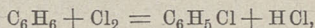
Man verdampft das betreffende Chlorid im Chlorstrom und führt das Gasgemisch in das innere Rohr eines Brenners ein, durch dessen äußeres Rohr Wasserstoff geleitet wird. Der Brenner befindet sich in einem mit Wasserstoff gefüllten, von außen durch Wasser gekühlten Gefäß. Es wird also das Chlorid in der umgekehrten Chlorknallgasflamme auf 1800 bis 2000° erhitzt, und dann nach außen dringend, in der umgebenden Wasserstoffschicht reduziert und von der Wasserstoffatmosphäre gegen weitere Veränderung geschützt. So kann man bei 20 mm Flammenhöhe in einer Stunde aus Zinnchlorid gegen 25 g Zinnchlorür,  $\text{SnCl}_2$ , völlig rein erhalten. Arsenichlorid liefert schwarzes, rußartiges Arsen, Titan-tetrachlorid binnen 10 Minuten fast 0,5 g reines violettes Trichlorid.

Fig. 56.



Infolge der bedeutenden Energie der Chlorwasserstoffbildung wirkt Chlor öfters sehr energisch auf Kohlenwasserstoffverbindungen. Taucht man in einen mit Chlorgas gefüllten Glaszylinder einen mit Terpentinöl befeuchteten Papierstreifen, so entflammt das Terpentinöl, und neben Chlorwasserstoff treten dicke Rußwolken auf. Bringt man ein brennendes Wachs-kerzchen in eine mit Chlorgas gefüllte weite Glasflasche, so erlischt dieses zwar, aber die davon ausgehenden kohlenwasserstoffhaltigen Dämpfe entflammen unter Rußabscheidung.

Eine große Anzahl organischer Verbindungen läßt sich mit Chlor in gut regulierbare Reaktion bringen, wobei dieses Wasserstoff entzieht und an dessen Stelle tritt, so daß Chlorsubstitutionsprodukte entstehen, z. B. aus Benzol:



Monochlorbenzol und weiterhin Dichlorbenzol bis zum Hexachlorbenzol. Toluol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ , wird im Lichte in der  $\text{CH}_3$ -Gruppe substituiert:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$ , im Dunkeln im Benzolkern:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{ClCH}_3 + \text{HCl}$ .

Essigsäure wird zunächst in Monochloressigsäure übergeführt:  $\text{ClOCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , die zur Darstellung des künstlichen Indigos ausgiebige Verwendung findet, wie denn überhaupt die chlorierten organischen Stoffe vielseitige technische Bedeutung erlangt haben (s. auch unter Kohlenstofftetrachlorid usw.), so daß in Deutschland fast ein Drittel des jährlich produzierten Chlors, nämlich etwa 20000 t, hierfür verbraucht wird.

Die bleichende Wirkung des Chlors beruht im wesentlichen auf der Oxydation durch die aus Chlor und Wasser nach:



gebildete unterchlorige Säure,  $\text{ClOH}$ . In dem Maße, als diese unter Sauerstoffabgabe zu Salzsäure reduziert wird, schreitet die Reaktion von links nach rechts weiter, bis alles Chlor verbraucht ist und die



entsprechende Menge Sauerstoff aus dem Wasser auf das oxydierbare Objekt übertragen worden ist.

Bringt man eine Rose oder eine Tulpe in Chlorgas, so verschwindet zuerst das empfindliche Blattgrün und dann auch der rote Blütenfarbstoff. Abgesehen von einigen wenigen künstlichen Farbstoffen werden alle anderen, zumal die natürlichen, durch feuchtes Chlor schnell zerstört. Lackmuspapier wird in wenigen Sekunden gebleicht, desgleichen der Saft von roten Rüben. Hier beruht die Bleichung nicht wie bei der schwefligen Säure auf der Bildung farbloser Anlagerungsprodukte, sondern auf oxydativer Zerstörung der färbenden Substanzen. Im großen Maßstabe bleicht man Leinen, Baumwolle, Jute, Papierstoff mit feuchtem Chlor, das man einer mit flüssigem Chlor gefüllten Stahlbombe entnimmt oder das man elektrolytisch aus einer 10proz. Kochsalzlösung entwickelt, wobei der zu bleichende Stoff über die Anode ausgespannt wird.

Wie die Farbstoffe, so werden auch andere, kompliziertere organische Stoffe vom feuchten Chlor schnell zerstört, namentlich auch die Keime von Bakterien, so daß hierdurch wohl die gründlichste Desinfektion bewirkt wird. Doch kann man hiervon nur in beschränktem Maße Gebrauch machen, weil das Chlor bei längerer Wirkungsdauer auch alle hier in Frage kommenden Gegenstände angreift. Mit Chlor gebleichte Gewebe und sonstige Faserstoffe müssen durch Natriumthiosulfat (Antichlor) von den anhaftenden Chlorresten befreit werden, um eine nachträgliche Zerstörung zu verhüten.

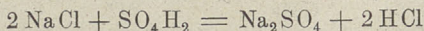
### Chlorwasserstoff, $\text{HCl}$ , Salzsäuregas,

Siedepunkt  $-83,7^{\circ}$ , Schmelzpunkt  $-111^{\circ}$ , kritische Temperatur  $52,3^{\circ}$ , kritischer Druck 86 Atmosphären. Spezifisches Gewicht des flüssigen Chlorwasserstoffs 0,908 bei  $0^{\circ}$ . 1 Liter des Gases wiegt bei  $0^{\circ}$  und 760 mm Druck 1,628 g. Dichte = 1,269 (Luft = 1).

**Vorkommen.** Wie schon bei Chlor erwähnt, findet sich Chlorwasserstoff in vulkanischen Gasen und Dämpfen und verleiht diesen die Fähigkeit, die umgebenden Gesteine zu zersetzen. Physiologisch wichtig ist das Vorhandensein von 0,3 Proz. Chlorwasserstoff im Magensaft neben Pepsin und sauren Phosphaten. Dieser Salzsäuregehalt ermöglicht den ersten Teil des Verdauungsprozesses, dem weiterhin im Darmkanal die alkalische Verdauung folgt. Auch wirkt diese saure Reaktion des normalen Magensaftes zerstörend auf die Keime von Typhus, Ruhr, Cholera und schützt so den Organismus vor diesen Infektionen.

**Darstellung.** Abgesehen von den vorhin beschriebenen zahlreichen Bildungsweisen kommen als praktisch wichtig in Betracht die folgenden:

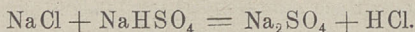
Die Zersetzung von Chlornatrium mit konzentrierter Schwefelsäure:



erfolgt unter Aufschäumen und bedarf zur Beendigung schließlicher Erwärmung von außen (s. bei Schwefelsäure). In der Technik läßt



man der besseren Regulierbarkeit wegen nicht Schwefelsäure, sondern Natriumbisulfat in der Hitze auf Kochsalz wirken:



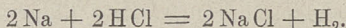
Das Natriumbisulfat entnimmt man den Rückständen der Salpetersäuredestillation oder man stellt es aus sekundärem Sulfat und konzentrierter Schwefelsäure dar. Der entwickelte Chlorwasserstoff wird in Türmen aus geteertem Sandstein durch herabtropfendes Wasser gelöst. Die so gewonnene Salzsäure bewahrt man im großen in Steinzeuggefäßen auf.

Aus Chlormagnesium kann man mit überhitztem Wasserdampf die Salzsäure teilweise austreiben:  $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MgO} + 2\text{HCl}$ , und dieser Vorgang wird künftig eine um so größere Rolle spielen, als man die Rückstände in Form von Magnesiaement (basisches Magnesiumchlorid) verwerten kann. Einstweilen bereitet allerdings auch die Beschaffung eines bei den hohen Temperaturen gegen die Salzsäure beständigen Gerätematerials noch Schwierigkeiten.

Im Laboratorium stellt man sich einen gut regulierbaren Chlorwasserstoffstrom am bequemsten dar durch Eintropfen von konzentrierter Schwefelsäure in käufliche rauchende Salzsäure und trocknet das entweichende Gas über Bimsstein, der mit konzentrierter Schwefelsäure getränkt ist.

**Verhalten.** Entsprechend der bedeutenden Energie der Vereinigung von Chlor und Wasserstoff ist der Chlorwasserstoff eine sehr beständige Verbindung, welche die Verbrennung nicht zu unterhalten vermag und trotz ihres Wasserstoffgehaltes durch Sauerstoff nicht verbrannt wird. Allerdings kann man mittels Kupferoxyd den Sauerstoff der Luft auf den Chlorwasserstoff übertragen und so nach dem Deacon-Prozeß, s. oben, Chlor darstellen. Aber diese Reaktion findet nur unter äußerer Erwärmung statt. Einige Metalle, wie Natrium oder Kalium, können dem Chlorwasserstoff das Chlor so energisch entziehen, daß sie darin verbrennen.

Entzündet man auf einem eisernen Löffelchen ein Stück Natrium und taucht es dann in einen mit Chlorwasserstoff gefüllten Zylinder, so brennt es darin weiter:



Der Chlorwasserstoff raucht an der Luft, indem er mit dem Wasserdampf Nebel bildet. In flüssigem Wasser löst er sich unter starker Wärmeentwicklung von 17 Cal. (1 Mol HCl auf 300 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  angenommen), und zwar zu 450 Raumteilen HCl-Gas von Atmosphärendruck auf 1 Raumteil Wasser bei Zimmertemperatur. Die Anzahl g (Gramm) HCl, welche bei  $t^\circ$  und 760 mm Druck in 1 g Wasser gelöst werden, sind in folgender Tabelle enthalten:

$t$	g	$t$	g
$0^\circ$	0,825	$24^\circ$	0,700
+ 6	0,793	30	0,673
12	0,762	36	0,649
18	0,731	40	0,633



Den Prozentgehalt  $p$  einer wässerigen Salzsäure kann man ziemlich genau aus dem spezifischen Gewicht bei  $15^{\circ} = d^{15}$  nach der Regel  $p = 200 (d - 1)$  berechnen. So enthält z. B. eine Säure vom spez. Gew. 1,07 gegen 14 Proz. HCl, eine solche vom spez. Gew. 1,14 gegen 28 Proz.

Die bei  $15^{\circ}$  gesättigte Säure enthält 43 Proz. HCl und hat das spez. Gew. von 1,207, verliert aber beim Durchleiten von trockener Luft so lange HCl, bis der Prozentgehalt nur noch 25 beträgt. Sie raucht deshalb an der Luft und wird allmählich verdünnter.

Die rauchende konzentrierte Salzsäure des Handels hat das spez. Gew. 1,19 mit 38 Proz. HCl. Erhitzt man rauchende Salzsäure, so geht zunächst fast nur Chlorwasserstoffgas weg, bis eine Konzentration von etwa 20 Proz. erreicht ist. Diese Säure erhält man auch durch Eindampfen verdünnter Lösungen, wobei anfangs Wasser entweicht. Die 20 proz. Säure siedet konstant bei  $110^{\circ}$  unter 760 mm Druck.

Sättigt man konzentrierte Salzsäure bei  $-20^{\circ}$  mit dem Gas, so bilden sich Kristalle des Hydrats  $\text{HCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$ , die bei  $-18^{\circ}$  schmelzen.

Um die Löslichkeit des Chlorwasserstoffs in Wasser zu zeigen, füllt man einen Glaszylinder über Quecksilber mit dem Gas und bringt dann von unten ein Stückchen Eis hinein. Dieses schmilzt und das Quecksilber steigt schnell empor. Mit dem beim Ammoniak besprochenen Apparat kann man das rapide Eindringen von flüssigem Wasser in die mit Chlorwasserstoff gefüllte Flasche zeigen.

**Verteilungssatz.** Wie alle in Wasser leicht löslichen Gase, zumal auch Ammoniak, gehorcht der Chlorwasserstoff hinsichtlich seiner Löslichkeit im Wasser nicht dem Gesetz von Henry-Dalton. Die Löslichkeit ist nicht dem Gasdruck proportional. Schwerer lösliche Gase, wie z. B. Sauerstoff oder Stickstoff, lösen sich proportional dem Druck, d. h. die Verteilung dieser Stoffe auf die zwei Phasen (s. Phasenregel bei Wasser) erfolgt in dem Maße, daß schließlich im Gleichgewichtszustande das Verhältnis der Konzentration im Gasraum zur Konzentration in der Flüssigkeit konstant und unabhängig von den absoluten Werten der Konzentrationen selbst ist. Man drückt diesen Verteilungssatz mathematisch aus durch die Formel: Konzentration in Phase I  $= K \times$  Konzentration in Phase II, wo  $K$  die Verteilungskonstante ist. Dieser Satz gilt indessen nur dann, wenn der in den zwei Phasen sich verteilende Stoff in beiden Phasen denselben Molekularzustand hat. Dies ist bei Chlorwasserstoff als Gas einerseits und wässrige Lösung andererseits keineswegs der Fall, und deshalb gehorcht diese Löslichkeit nicht dem Verteilungssatz und dem Spezialfall aus diesem, nämlich dem Henry-Daltonschen Gesetz.

**Reaktionen der Salzsäure.** Schon die sehr beträchtliche Wärmeentwicklung bei der Auflösung von HCl-Gas in Wasser (s. oben) führt zu dem Schluß, daß hierbei eine chemische Veränderung des

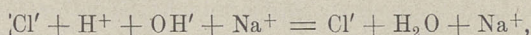


Chlorwasserstoffs eintritt, über deren Natur uns die elektrische Leitfähigkeit Aufschluß gibt. Während der flüssige reine Chlorwasserstoff nahezu als Nichtleiter der Elektrizität gelten darf, leitet die wässrige Lösung den Strom sehr gut infolge weitgehender elektrischer Dissoziation:  $\text{HCl Aqua} \rightleftharpoons \text{Cl' Aqua} + \text{H}^+ \text{Aqua}$ . Z. B. ist eine 0,4proz. Salzsäure bei 18° zu 92 Proz. in die Ionen gespalten.

Elektrolysiert man wässrige Salzsäure, so tritt am negativen Pol Wasserstoff, am positiven Chlor aus. Weil dieses Platin in Platinchlorid überführt, darf man keine Platinanode verwenden, sondern eine solche aus Iridium oder billiger und fast ebensogut eine Anode aus Bogenlampenkohle, am besten aus reinem Retortengraphit.

Am Anfang dieser Elektrolyse tritt fast kein gasförmiges Chlor auf, weil dieses sich im Wasser beträchtlich auflöst. Später, wenn das Wasser mit Chlor gesättigt ist, hält die Entwicklung von gasförmigem Chlor mit der von Wasserstoff gleichen Schritt, und man bekommt schließlich in der Zeiteinheit ebensoviel Raumteile Chlor an der Anode als Wasserstoff an der Kathode, wie dies nach der Zusammensetzung der Salzsäure zu erwarten ist (s. unter Chlorknallgas und auch unter Wasser).

Entsprechend ihrer weitgehenden elektrolytischen Spaltung ist die wässrige Salzsäure eine sehr starke Säure, ähnlich wie die Salpetersäure (s. dort über die Stärke der Säuren), und gibt alle typischen Säurereaktionen: sie rötet blauen Lackmüs auch bei hunderttausendfacher Verdünnung, desgleichen Methylorange, löst Metalle, wie Zink oder Eisen, zu den Chlorverbindungen unter Wasserstoffentwicklung:  $\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$ , treibt Kohlensäure aus Marmor oder Natriumbicarbonat aus und neutralisiert auch die stärksten Basen, z. B.



unter Wasserbildung aus den Wasserstoff- und den Hydroxylionen. Weil dieser Vorgang in verdünnter Lösung derselbe ist wie bei der Neutralisierung von Natronlauge durch Salpetersäure, ist auch die Wärmemenge fast genau die gleiche, nämlich + 13,7 Cal. für jedes Grammäquivalent. Unter einem Grammäquivalent versteht man, wie schon beim Wasserstoff besprochen wurde, diejenige Menge eines Stoffes, die 1 g Wasserstoff entspricht, also 36,46 g Chlorwasserstoff oder 63,01 g Salpetersäure.

Mit Ammoniak verbindet sich der Chlorwasserstoff auch im fast trockenen Zustande zu Salmiak,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , wobei dieser zunächst dichte weiße Nebel bildet, die später sich als Kristalle absetzen. An dieser Nebelbildung kann man Spuren von Chlorwasserstoff in der Luft erkennen, wenn man einige Tropfen Ammoniakwasser darin verdunsten läßt.

Als Reagens auf die Chlorionen der Salzsäure wie auch die der gelösten Chloride dient Silbernitratlösung, die einen in Wasser fast unlöslichen Niederschlag von Chlorsilber,  $\text{AgCl}$ , erzeugt, der auch bei stärkster Verdünnung sich noch als weiße, am Licht dunkelnde Trübung



erkennen läßt. Mercuronitratlösung wird gleichfalls als weißes Quecksilberchlorür gefällt. Andere schwer lösliche Chloride liefern Blei- und Thalliumsalze.

Die technische rohe Salzsäure ist meist durch Eisenchlorid gelb gefärbt und enthält zudem aus der rohen Schwefelsäure stammendes Arsen als Arsentrichlorid, sowie öfters auch selenige Säure. Auf diese beiden Beimengungen prüft man am einfachsten durch Erwärmen mit Zinnfolie (Stanniol), wodurch braunes Arsen oder rotes Selen gefällt werden.

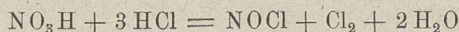
Weil die Salzsäure vielfach zum Beizen von Metallen dient, kann der Arsengehalt infolge der Bildung von sehr giftigem Arsenwasserstoff gefährlich werden, wenn die zu beizenden Metalle mit der Säure Wasserstoff entwickeln.

Kupfer, Quecksilber sowie die Edelmetalle Silber, Gold, Platin werden von Salzsäure nicht gelöst, wohl aber die Oxyde dieser Metalle. Auch Chlorsilber löst sich in rauchender Salzsäure leicht auf und fällt erst nach starker Verdünnung mit Wasser wieder vollständig aus.

In Gegenwart von Luft wird das Kupfer als Kupferchlorür und weiterhin als Chlorid gelöst.

Schon im Mittelalter gebrauchte man eine Mischung aus 4 bis 6 Tln. rauchender Salzsäure mit einem Teil konzentrierter Salpetersäure unter dem Namen Königswasser, Aqua regia, weil dieses auch den König der Metalle, nämlich das Gold, auflöst.

Die Wirkung des Königswassers beruht auf der Oxydation der Salzsäure durch die Salpetersäure:



und auf dem Angriff der Metalle von seiten des Chlors und des Nitrosylchlorids, NOCl. Dieses stellt man im reinen Zustande dar entweder durch Vereinigung von Stickoxyd mit Chlorgas bei 40 bis 50° an einem Kontakt aus Tierkohle oder besser durch Erwärmen von Nitrosylschwefelsäure (Bleikammerkristallen) mit Chlornatrium:



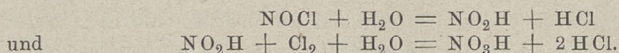
Das Nitrosylchlorid, NOCl, ist ein gelbes Gas, das beim Abkühlen sich zu einer gelbroten, bei  $-5^\circ$  siedenden Flüssigkeit und unterhalb  $-60^\circ$  zu blutroten Kristallen verdichtet. Durch reines Wasser wird das Nitrosylchlorid in salpetrige Säure und Salzsäure gespalten:  $\text{NOCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_2\text{H} + \text{HCl}$ ; in der als Königswasser dienenden konzentriert sauren Lösung ist es aber in beträchtlicher Konzentration vorhanden und erteilt dieser eine rotgelbe Farbe.

Nach E. Briner vollzieht sich die Königswasserreaktion (s. oben) nach Ausgleich der Mischungswärme unter Verbrauch von 20 Cal. für 1 Mol Salpetersäure bei Verwendung von 37proz. Salzsäure und 70proz. Salpetersäure. Sind diese Säuren nur halb so konzentriert, dann ist der Wärmeverbrauch = 27 Cal. Wegen dieses Wärmeverbrauchs entwickelt die Mischung nicht sogleich Chlor und Nitrosylchlorid, sondern diese treten nach Maßgabe der äußeren Wärmezufuhr auf, weshalb sich die Wirkung des Königswassers gut regulieren läßt.

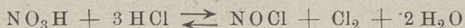
Läßt man einen Teil konzentrierter Salpetersäure auf 3 Tle. konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohr einwirken, so sammelt sich unter



der wässerigen Flüssigkeit eine rotbraune, aus Nitrosylchlorid und Chlor bestehende Schicht an. Letztere liefert mit der wässerigen Schicht die Ausgangssäuren zurück nach den Gleichungen:



Die im Königswasser sich abspielende Reaktion:



ist demnach umkehrbar, und zwar im Sinne der Bildung von Nitrosylchlorid und Chlor endothermisch und von der äußeren Wärmezufuhr abhängig.

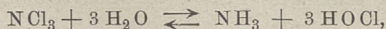
### Chlorstickstoffverbindungen.

Chlorgas wirkt auf Ammoniaklösung zunächst unter Bildung von Stickstoff und Salmiak ein; weiterhin liefert der Salmiak mit überschüssigem Chlor den Chlorstickstoff,  $\text{NCl}_3$ . Dieser ist eine dunkelgelbe ölige Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,653, von durchdringend stechendem Geruch und sehr heftiger Wirkung auf den Kehlkopf und die Bronchien; er wird durch Erschütterung, Erwärmung, aber auch schon durch bloße Berührung mit Staubteilchen, Kautschuk, dem fettigen Hauch, der auf Glasgefäßen haftet, zur stärksten Explosion gebracht, wobei nach der Gleichung  $2\text{NCl}_3 = \text{N}_2 + 3\text{Cl}_2 + 70 \text{ Cal.}$  eine bedeutende Energiemenge frei wird und nur gasförmige Produkte entstehen, so daß die Bedingungen zu sehr starken Detonationswirkungen gegeben sind. Dabei ist die Detonationsgeschwindigkeit sehr groß und der Knall von 1 bis 2 g detonierendem Chlorstickstoff wirkt in nächster Nähe fast betäubend. Dulong, der Entdecker dieses gefährlichen Stoffes (1812), und nach ihm Davy und Faraday (1813) wurden bei ihren Arbeiten mit Chlorstickstoff schwer verletzt. Man kennt auch heute noch nicht die Bedingungen, unter denen man reinen unverdünnten Chlorstickstoff gefahrlos handhaben könnte.

Um die wesentlichsten Eigenschaften des Chlorstickstoffs vorzuführen, elektrolysiert man eine bei  $35^\circ$  gesättigte Salmiaklösung in einem dickwandigen Becherglas mit Elektroden aus  $\frac{1}{2}$  cm breiten, 5 cm langen Platinblechstreifen, die mittels Platindraht nahe am Boden des Glases eingeschmolzen und von da senkrecht nach oben gerichtet sind, in einem gegenseitigen Abstand von etwa 5 cm. Als Stromquelle dienen zwei hintereinander geschaltete Akkumulatoren. Über die  $30$  bis  $35^\circ$  warme Salmiaklösung schichtet man ein wenig Terpentinöl. Bald nach dem Beginn der Elektrolyse bilden sich aus dem an der Anode entwickelten Chlor und dem Salmiak Tröpfchen von Chlorstickstoff, die in der konzentrierten spezifisch schweren Flüssigkeit nach oben steigen und in Berührung mit dem Terpentinöl unter lautem Knall explodieren. Nach einiger Zeit entflammt das Terpentinöl infolge der rasch aufeinander folgenden Explosionen, erlischt aber nach Bedeckung des Glasgefäßes mit einem Uhrglas.

Eine ziemlich ungefährliche, etwa 10 proz. Lösung von Chlorstickstoff in Benzol stellt man nach Hentschel dar durch Zufügen von Salmiaklösung zu einer mit Salzsäure angesäuerten Chlorkalklösung und Ausschütteln mit Benzol. Auch aus dem Gemisch von 1 Liter 5 proz. mit Chlor gesättigter Ätznatronlösung und 100 ccm 10 proz. Salmiaklösung scheiden sich alsbald Tröpfchen von Chlorstickstoff ab, die man in 120 ccm Benzol aufnimmt.

In Wasser ist der Chlorstickstoff ziemlich leicht löslich und zerfällt damit teilweise in Ammoniak und unterchlorige Säure:



d. h. diese Reaktion ist umkehrbar; doch verschwinden infolge von Nebenreaktionen allmählich diese Stoffe und es bleibt endlich nur Salzsäure und

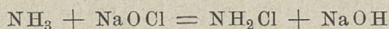


etwas salpetrige Säure im Wasser zurück. Freies Ammoniak zerstört den Chlorstickstoff unter Bildung von Salmiak und freiem Stickstoff. Mit Hydrazin reagiert der in Benzol gelöste Chlorstickstoff unter Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure.

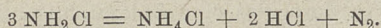
Die vollständige Analyse von Chlorstickstoff gelang neuerdings Chapman durch Zersetzen der in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Substanz mit wässrigem Natriumarsenit, wobei gasförmiger Stickstoff entweicht und das Chlor zur Bildung von Natriumarseniat verbraucht wird. Die Abwesenheit von Wasserstoff im Chlorstickstoff wurde in einem besonderen Versuch bewiesen und die Formel  $\text{NCl}_3$  sichergestellt.

Auch die organischen Homologen von Chlorstickstoff, wie z. B. Methyl-dichloramin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{NCl}_2$ , äußerst stechend riechendes Öl vom Siedep.  $60^\circ$ , verpuffen beim Erhitzen, werden aber noch gefährlicher durch die, namentlich im Sonnenlicht eintretende, zu Chlorstickstoff selbst führende Umlagerung.

Monochloramin,  $\text{NH}_2\text{Cl}$ , wurde von Raschig als stechend riechende wässrige Lösung erhalten aus verdünnter Natriumhypochloritlösung und Ammoniakwasser:



und in Gegenwart von etwas Leim weiterhin mit Ammoniak zu Hydrazin umgesetzt (s. unter Hydrazin). Für sich allein zerfällt das Monochloramin bald in Salzsäure, Stickstoff und Salmiak:

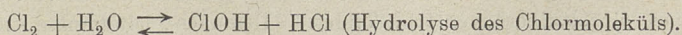


Chlorazid,  $\text{N}_3\text{Cl}$ , erhielt Raschig durch Ansäuern einer Lösung gleicher Moleküle Natriumazid und Natriumhypochlorit mit Essigsäure. Es entweicht ein farbloses, nach unterchloriger Säure riechendes Gas, das beim Erhitzen mit fahlblauer Flamme heftig explodiert. Als Vorlesungsversuch wird empfohlen, auf einem Holzklotz eine Messerspitze von kristallisierter Borsäure mit einigen Tropfen einer Mischung von gleichen Teilen 7proz. Natriumazid- und Natriumhypochloritlösung zu befeuchten und das entweichende Gas mit einem Streichholz zu entzünden, worauf das Gas mit pfeifendem Knall explodiert.

**Sauerstoffsäuren und Oxyde des Chlors.** Man kennt bis jetzt keinen Weg, um das Chlor direkt mit dem Sauerstoff zu verbinden; wahrscheinlich ist dies auch unmöglich, weil die niederen, zunächst zu erwartenden Oxyde stark endotherm sind und so leicht zerfallen, daß eine der Stickoxydbildung analoge Reaktion entweder ausbleibt oder die Produkte in der Abkühlungsperiode wieder verschwinden (vergleiche Stickoxyd).

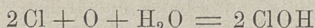
In solchen Fällen, wo der zur Bildung von Stoffen nötige Energieverbrauch nicht aus zugeführter Wärme gedeckt werden kann, geschieht die erforderliche Arbeitsleistung oftmals von seiten einer anderen, von selbst verlaufenden Reaktion, welche den nicht von selbst eintretenden und für sich allein nicht möglichen Umsatz hinter sich nachzieht. Ostwald hat solche Reaktionen zutreffend als gekoppelte bezeichnet, und ihre Bedeutung wird sogleich am Beispiel der unterchlorigen Säure deutlich werden.

Schon im Chlorwasser vollziehen sich zwei aneinander gekoppelte Reaktionen, nämlich die Bildung von unterchloriger Säure, gezogen von der Energie der Salzsäurebildung:





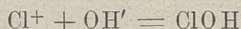
Würde die unterchlorige Säure nach der Reaktion:



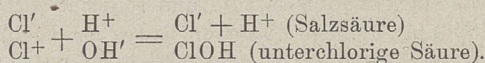
entstehen, so müßten hierfür 8,6 Cal. als chemische Energie zugeführt werden, also für 1 Mol ClOH 4,3 Cal. Bei der Zersetzlichkeit der unterchlorigen Säure kann dieser Bedarf nicht aus zugeführter Wärme beglichen werden, wohl aber geschieht dies aus der von großer Energieentwicklung begleiteten Bildung der wässerigen Salzsäure, die für 1 Mol HCl-Wasser + 39 Cal. beträgt.

Noch anschaulicher läßt sich dieser Vorgang, auf dem schließlich die Bildung aller Sauerstoffsäuren des Chlors beruht, folgendermaßen auffassen: Damit das Chlor seinem energischen Bestreben, Salzsäure zu bilden, folgen kann, muß zunächst das Chlormolekül  $\text{Cl}_2$  sich spalten und ein Chloratom sich eines Wasserstoffatoms aus dem Wasser bemächtigen. Die hierdurch frei gemachte Hydroxylgruppe verbindet sich dann mit dem zweiten Chloratom zur unterchlorigen Säure, ClOH.

Elektrochemisch ist dies wahrscheinlich dahin weiter auszulegen, daß bei der Spaltung des Chlormoleküls in dem als Dielektrikum wirkenden Wasser (s. dort) das eine Chloratom eine negative Ladung, das andere eine positive annimmt. Das negativ geladene Chloratom ist aber das beständige Ion der Salzsäure, während das positiv geladene Chloratom einem zwangsweisen Zustande entspricht, der zum Ausgleich der Ladung gegen die negativ geladene Hydroxylgruppe des Wassers (das Hydroxylum) drängt und so nach



die nicht dissoziierte unterchlorige Säure liefert. In dem Maße, als die Hydroxylumen des Wassers unter Bildung von unterchloriger Säure verbraucht werden, treten in äquivalenter Zahl die Wasserstoffionen auf, die neben den Chlorionen den Bestand der verdünnten Salzsäure ausmachen. So ergibt sich dann das folgende einfache Bild:



**Darstellung und Eigenschaften der unterchlorigen Säure, ClOH, und ihrer Salze, der Hypochlorite.** Wie schon eingangs beim Chlorwasser betont wurde, ist die Reaktion von Chlor auf Wasser umkehrbar:



so daß die unterchlorige Säure nur in mäßigem Betrage vorhanden sein kann, weil sie mit der Salzsäure immer wieder zu Chlor und Wasser umgesetzt wird. Bindet man aber die Salzsäure, so kann die rückläufige Bewegung nicht mehr eintreten und es muß die theoretische Menge, nämlich die Hälfte des Chlors, zu unterchloriger Säure werden.

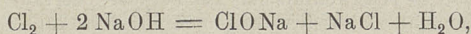
Am besten erreicht man diesen Zweck durch Zugabe von geschlämmtem Quecksilberoxyd, das mit der Salzsäure braunes, fast unlösliches Quecksilberoxydchlorid bildet. Demnach leitet man zu in



Wasser aufgeschwemmtem gelben Quecksilberoxyd bis zur Sättigung Chlorgas, dekantiert ab und reinigt die wässerige unterchlorige Säure durch Destillation unter vermindertem Druck, wobei sie mit den ersten Anteilen übergeht.

Auch mittels Natriumbicarbonat läßt sich die Salzsäure binden und so die Chlorwasserreaktion nach der rechten Seite der Reaktionsgleichung hin treiben. Man leitet in eine Lösung von 50 g Natriumbicarbonat in 600 ccm Wasser unter Eiskühlung, ständigem Umrühren und Ausschluß des direkten Sonnenlichtes so lange einen lebhaften Chlorstrom, bis eine Probe der Flüssigkeit beim Erwärmen mit Baryumchlorid keinen Niederschlag von Baryumcarbonat mehr gibt (A. Wohl).

Leitet man Chlor in kalte Ätzalkalilaugen, so entsteht nicht die freie unterchlorige Säure, sondern ihr Alkalisalz neben Chlorid:



woraus man mit Kohlensäure wenigstens einen Teil der unterchlorigen Säure frei machen kann.

Im Gegensatz zur Salzsäure ist die unterchlorige Säure eine sehr schwache Säure, etwa 10mal so schwach wie die Kohlensäure, aber eines der stärksten Oxydationsmittel. Sie bleicht augenblicklich Lackmuspapier oder Indigolösung, macht aus Jodwasserstoff Jod frei, oxydiert auch die Salzsäure zu Chlor, verbrennt Oxalsäure zu Kohlensäure und Wasser, Schwefelkohlenstoff zu Kohlensäure und Schwefelsäure, führt Metallsulfide in die Sulfate über, Mangan-, Blei-, Kobalt-, Nickelsalze in die höheren Oxyde usw.

Die bleichende Wirkung von feuchtem Chlor beruht, wie oben schon erwähnt worden ist, auf der unterchlorigen Säure, und die Salze der unterchlorigen Säure, zumal der Chlorkalk (s. unter Kalk), dienen in ausgedehntem Maße in der Bleicherei und zum Ätzdruckverfahren sowie zu Desinfektions- und Sterilisierungszwecken. Damit diese Bleichsalze wirken können, muß die unterchlorige Säure frei gemacht werden, was praktisch schon durch die Kohlensäure der Luft geschieht.

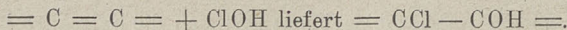
Als Eau de Javelle stellte Berthollet schon im Jahre 1785 eine Bleichflüssigkeit dar durch Einleiten von Chlor in Pottaschelösung. Dieselbe enthält freie unterchlorige Säure und ist weniger beständig als die neuerdings auf elektrolytischem Wege oder aus Chlorkalk und Soda-lösung bereiteten Natriumhypochloritlösungen.

Die konzentrierte wässerige Lösung der Säure ist gelb, die verdünnte farblos. Der Geruch ist von dem des Chlors deutlich verschieden und vom Chlorkalk her allgemein bekannt. Auf die Haut wirkt konzentrierte unterchlorige Säure in wenigen Sekunden zerstörend. Im Dunkeln zersetzen sich die wässerigen Lösungen langsam, schneller im diffusen Licht und sehr rasch im Sonnenlicht, hauptsächlich in Salzsäure und Sauerstoff, daneben treten auch freies Chlor und etwas Chlorsäure,  $\text{ClO}_3\text{H}$ , auf. Katalytisch wirkende Stoffe, zumal Braunstein,



Kobalti- und Nickelioxyd, zerstören auch die Salze der unterchlorigen Säure schnell unter Sauerstoffentwicklung.

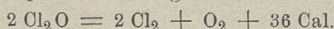
An ungesättigte Kohlenstoffbindungen lagert sich die unterchlorige Säure an unter Bildung von Chlorhydrinen:



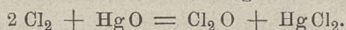
Im wasserfreien Zustand ist die Säure nicht bekannt, weil sie vorher in ihr Anhydrid,  $Cl_2O$ , auch Chlormonoxyd genannt, übergeht.

Dieses stellt man dar durch Überleiten von stark gekühltem Chlorgas über gelbes Quecksilberoxyd, das man vor der Verwendung durch Erhitzen auf 300 bis 400° etwas dichter und damit weniger reaktionsfähig gemacht hat. Auch die Röhre, in der sich das Quecksilberoxyd befindet, muß mit Eis gekühlt werden.

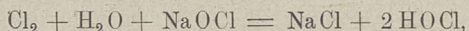
Das gelbbraune Gas läßt sich in einer Kältemischung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit vom Siedep. + 5° verdichten. Beim Erwärmen, öfters auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, zerfällt das Gas unter Explosion; Sonnenlicht spaltet in wenigen Minuten in die Elemente:



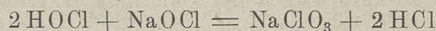
Das Chlormonoxyd ist demnach noch bedeutend stärker endotherm als die unterchlorige Säure. Seine Darstellung beruht gleichfalls auf einer gekoppelten Reaktion, wobei aber nicht die Bildung von freier Salzsäure, sondern die von Quecksilberchlorid den Energieverbrauch deckt:



**Darstellung und Eigenschaften der Chlorsäure sowie ihrer Salze, der Chlorate.** Die Chlorsäure,  $ClO_3H$ , entsteht in Form ihrer Salze mit den Alkalien oder Erdalkalien beim Übersättigen der Laugen mit Chlor und schließlichem Erwärmen. Dabei wirkt das Chlor auf das zunächst neben Chlorid gebildete Hypochlorit (unterchlorigsaure Salz) ein:



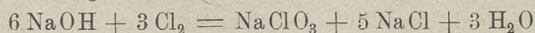
und die unterchlorige Säure oxydiert dann ihr eigenes Salz:



zu chlorsaurem Salz, und die freie Salzsäure macht aus Hypochlorit wieder unterchlorige Säure frei, die abermals mit Hypochlorit chlorsaures Salz und freie Säure erzeugt; so daß der geringe Säuregrad, wie er beim Übersättigen der Lauge mit dem Chlor eintritt, genügt, um alles Hypochlorit in chlorsaures Salz überzuführen, was zumal in der Wärme schnell vonstatten geht (F. Foerster). Sehr langsam verläuft daneben auch eine Reaktion der unterchlorigen Säure mit dem Alkalichlorid:  $NaCl + 6 HOCl = NaClO_3 + 3 H_2O + 3 Cl_2$ , wodurch die Ausbeute an chlorsaurem Salz etwas verbessert wird.

Bleibt infolge von Chlormangel die Lösung alkalisch, so zerfällt in der Wärme das Hypochlorit größtenteils in Sauerstoff und Chlorid und in untergeordnetem Maße entstehen die Alkalisalze der chlorigen Säure,  $ClO_2H$ .

Rein schematisch läßt sich die Darstellung von chlorsauren Salzen durch die Gleichung:





ausdrücken. Man sieht, daß von dem verhältnismäßig wertvollen Ätzalkali nur  $\frac{1}{6}$  in chlorsaures Salz und  $\frac{5}{6}$  in das wertlose Chlorid übergehen. Um an Alkali zu sparen, hat man deshalb früher Kalkmilch mit Chlor gesättigt und aus dem Gemisch von chlorsaurem Kalk und Chlorcalcium mit Pottaschelösung das chlorsaure Kalium dargestellt.

Neuerdings gewinnt man die Salze der unterchlorigen Säure und der Chlorsäure elektrolytisch aus Chlornatrium- oder Chlorkaliumlösung. Hierbei wird an der Anode Chlor und an der Kathode das Alkalimetall frei; aber dieses wirkt auf das Wasser und bildet nach:  $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}$  Ätznatron und Wasserstoff. Letzterer entweicht als Gas, während das Ätznatron in der Lösung bleibt. Durch Diffusion oder durch mechanisches Rühren erreicht man die Mischung des anodisch entstandenen freien Chlors mit dem kathodisch gebildeten Ätznatron, wodurch die Bedingungen zur Bildung von unterchlorigsauren und weiterhin, zumal in der Wärme, von chlorsauren Salzen gegeben sind. Um die Reduktion dieser Produkte durch den an der Kathode naszierenden Wasserstoff zu vermeiden, gibt man zu der 20 proz. Chlornatriumlösung 0,1 Proz. Chlorcalcium oder noch besser 0,5 Proz. chromsaures Kalium. Es entsteht dann an der Kathode eine Art von Schutzhülle aus Calciumhydroxyd bzw. aus Chromhydroxyd, die auf der Kathode eine mehr oder weniger ruhende Flüssigkeitsschicht festhält und dadurch verhindert, daß immer neues Hypochlorit bzw. chlorsaures Salz in direkte Berührung mit der Kathode gelangt und dort reduziert wird (E. Müller).

Die Salze der Chlorsäure nennt man Chlorate; in der Technik werden große Mengen von Natrium- und zumal von Kaliumchlorat,  $\text{KClO}_3$ , dargestellt. Letzteres ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und durch Umkristallisieren leicht zu reinigen. Wie im Kapitel über die Alkalien mitgeteilt werden soll, dienen diese Salze wegen ihrer energisch oxydierenden Wirkungen als Sauerstoffträger bei der Herstellung von Zünd- und Sprengstoffen. Kaliumchlorat wird wegen seiner örtlich desinfizierenden Wirkung als Gurgelmittel bei Mund- und Rachenaffektionen viel gebraucht, wirkt aber, innerlich genommen, giftig, da es den Blutfarbstoff in Methämoglobin verwandelt, und sollte deshalb durch das nicht giftige, aber viel sicherer desinfizierende Wasserstoffperoxyd (1- bis 3 proz. Lösung) ersetzt werden.

Um die freie Chlorsäure zu gewinnen, fällt man aus der Lösung von Kaliumchlorat das Kalium mit Kieselflußsäure oder aus Baryumchlorat das Baryum mit verdünnter Schwefelsäure und läßt das Filtrat im Vakuum über Schwefelsäure eindunsten; doch gelangt man nur bis zu einer etwa 40 proz. Lösung, weil bei weiterem Konzentrieren, zumal in der Wärme oder im Licht, die Chlorsäure unter Entwicklung von Chlor und Sauerstoff in Überchlorsäure,  $\text{ClO}_4\text{H}$ , zerfällt. In bezug auf Chlor, Sauerstoff und Wasser ist nämlich auch die Chlorsäure eine stark endotherme Verbindung, denn ihr Zerfall nach:  $2 \text{ClO}_3\text{H Aqua} = \text{Cl}_2 + 5 \text{O Aqua}$  entwickelt 20,4 Cal.



Die 40 proz. wässrige Lösung wirkt sehr stark oxydierend, so daß Leinwand oder Filtrierpapier, damit getränkt, bald entflammen; Jod wird zu Jodsäure, Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert, Indigosulfosäure wird entfärbt. Rauchende Salzsäure liefert mit der konzentrierten Säure und ebenso mit Kalium- oder Natriumchlorat Chlor und Chlordioxyd. Dieses gelbe Gemisch, Euchlorin genannt, wirkt in der Lösung wie auch im Gasraum äußerst stark oxydierend und dient zum Zerstören organischer Stoffe, um im Rückstand die anorganischen Bestandteile nachweisen zu können. Man macht davon besonders zur Bestimmung von Arsenik und anderen Metallgiften in Leichenteilen Gebrauch und fügt zu diesem Zweck zu der stark salzsauren Mischung in kleinen Anteilen Kaliumchlorat nach Maßgabe des Verbrauches von seiten der organischen Materie, um eine zu heftige Reaktion zu verhindern.

Gießt man auf Kaliumchlorat konzentrierte Natriumbisulfitlösung, so findet zunächst keine sichtbare Einwirkung statt, weil das schwach saure Bisulfit nur Spuren von Chlorsäure frei machen kann. Diese genügen aber, um aus dem Bisulfit etwas Bisulfat zu liefern, dessen viel stärker saure Reaktion größere Mengen Chlorsäure aus dem Chlorat austreibt, so daß die anfänglich sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit durch die Produkte der Reaktion selbst, d. h. autokatalytisch gesteigert wird und nach 1 bis 2 Minuten plötzliches Aufsieden und Übersäumen der Mischung erfolgt, wobei das Bisulfit endgültig zu saurem Sulfat oxydiert und das Chlorat zu Salzsäure reduziert wird.

Mit der konzentrierten Chlorsäure bzw. ihren Zerfallsprodukten kann man auch Phosphor unter Wasser verbrennen. Hierzu bringt man in ein mit Wasser teilweise gefülltes Kelchglas etwa 5 g Kaliumchloratpulver und ein Stück farblosen Phosphor, so daß beide unter dem Wasser liegen. Dann läßt man mittels einer Pipette oder eines Trichterrohres einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure auf den Boden des Gefäßes zu dem Salz dringen, worauf alsbald der Phosphor mit heller Lichtentwicklung und knatterndem Geräusch unter dem Wasser verbrennt.

Die von Chancel 1812 erfundenen Tunkzündhölzchen beruhen auf der Entflammung von Rohrzucker durch Chlorsäure. Mischt man nämlich gleiche Teile gepulverten Zucker und Kaliumchlorat auf Papier mit einer Federfahne und bringt an einem Glasstab einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzu, so macht diese die Chlorsäure frei, die sofort den Rohrzucker verbrennt und damit die Entzündung der ganzen Mischung auslöst.

In stärkerer Verdünnung mit Wasser, etwa bei 5 Proz. Säuregehalt, ist die Chlorsäure auffallend beständig und verhält sich nach ihrem elektrischen Leitvermögen wie eine sehr starke Säure. Diese schützende Wirkung des Wassers beruht wahrscheinlich auf einer Umhüllung der Ionen mit Wassermolekülen, welche die vom Chloration,  $\text{ClO}_2$ , ausgehenden Kräfte binden. Man hat neuerdings vielfach eine solche, oft weitgehende Hydratisierung von Ionen, namentlich von Metallionen, nachgewiesen, wovon später die Rede sein wird.



Die verdünnte Chlorsäure bzw. die schwach angesäuerte Chloratlösung oxydiert Indigosulfosäure erst in der Wärme und scheidet aus angesauerter Jodkaliumlösung nur langsam und nur sehr unvollständig Jod ab. Auch Anilinsalz wird nicht oxydiert, desgleichen Benzidin, Hydrochinon usw.

Gibt man aber zu solchen Lösungen eine Spur, etwa 1 mg Osmium oder Osmiumdioxyd auf 1 Liter, so beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell die Entfärbung von Indigo, die Abscheidung von Jod, von Anilingrün, Benzidinviolett oder Chinhydron (K. A. Hofmann). Die Wirkung des Osmiums beruht auf der Bildung von Osmiumtetroxyd auf Kosten des Sauerstoffs der angesäuerten Chloratlösung, und das Osmiumtetroxyd,  $\text{OsO}_4$ , wirkt oxydierend, wird selbst zu Osmiumdioxyd,  $\text{OsO}_2$ , reduziert, das sich wieder aus dem Chlorat ergänzt, so daß eine durch die Osmiumsauerstoffverbindung vermittelte Übertragung des Sauerstoffs vom Chlorat auf das oxydierbare Objekt zustande kommt und damit die Reaktion ausgiebigst katalysiert wird. Die Empfindlichkeitsgrenze einer 2proz. Anilin-Chloratlösung liegt bei 0,008 mg  $\text{OsO}_4$  pro 50  $\text{cm}^3$ .

Diese Katalyse von Chloraten durch Osmiumdioxyd findet auch in ganz schwach sauren und vielfach auch noch in bicarbonatalkalischen Lösungen statt.

Besonders wirkungsvoll gestaltet sich der Versuch, wenn man 10 g Kaliumchlorat mit 20 g pulverigem Arsenik mischt und mit 10 bis 20 ccm Wasser bedeckt. Es findet auch nach Tagen keine merkliche Einwirkung statt. Gibt man aber 1 bis 2 mg Osmium oder eines seiner Oxyde zu, so erfolgt nach wenigen Minuten heftige Oxydation unter Übersäumen der Masse.

Kombiniert man mit der Sauerstoff übertragenden Wirkung der Osmiumoxyde noch die Wasserstoffaktivierung durch Palladium und Platin, so kann man bei gewöhnlicher Temperatur den gasförmigen Wasserstoff in Gemischen mit Stickstoff und Methan schnell zu Wasser oxydieren und so analytisch aus der Volumenverminderung den Gehalt an Wasserstoff bestimmen.

Hierzu füllt man eine Hempelsche Gaspipette mit Tonröhren, die durch Eintauchen in Platinchloridlösung und Glühen mit einer dünnen Schicht Platin überzogen wurden, und gibt als Flüssigkeit eine Lösung von 5 g  $\text{NaHCO}_3$ , 35 g  $\text{NaClO}_3$ , 0,01 g  $\text{OsO}_2$ , 0,01 g  $\text{PdCl}_2$  in 300 ccm Wasser in die Pipette. Von reinem Wasserstoff werden in dieser Pipette in 10 Minuten bis zu 80 ccm zu Wasser oxydiert, Methan wird nicht angegriffen (K. A. Hofmann).

Um die Chlorsäure bzw. die Chlorate in verdünnter wässriger Lösung zum Zwecke der analytischen Bestimmung glatt zu Salzsäure zu reduzieren, gibt man zu der mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Lösung reinen Eisendraht oder fein verteiltes Aluminium. Nach einigen Stunden ist bei gewöhnlicher Temperatur die Reduktion beendet.

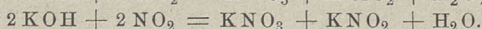
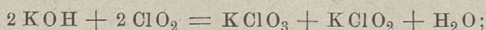
### Chlordioxyd, $\text{ClO}_2$ ,

entsteht beim Anfeuchten von Kaliumchlorat mit konzentrierter Schwefelsäure, indem die wasserfreie Chlorsäure in Überchlorsäure und  $\text{ClO}_2$  zerlegt wird. Dieses entweicht als gelbrotes Gas, das bei der geringsten Erwärmung unter heftiger Explosion in Chlor und Sauerstoff zerfällt.

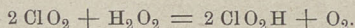
Zur Darstellung erwärmt man ein Gemisch von 40 g Kaliumchlorat, 150 g kristallisierte Oxalsäure und 20 ccm Wasser in einer Retorte im Wasserbad auf höchstens 60°. Die durch Oxydation der Oxalsäure entstandene Kohlensäure verdünnt das Chlordioxyd so weit, daß das Gas nicht mehr gefährlich explodieren kann. In einer mit Eis und Kochsalz gekühlten Vorlage



sammelt sich das Chlordioxyd als schweres rotes Öl, das bei  $+10^{\circ}$  unter 731 mm siedet und bei  $-79^{\circ}$  kristallinisch erstarrt. Weil dieses Öl ebenso wie der nicht verdünnte Dampf äußerst heftig explodieren kann, und zwar oftmals ohne erkennbare äußere Ursache, empfiehlt es sich, niemals größere Mengen in der Vorlage aufzufangen, sondern diese stets zu wechseln, sobald einige Tropfen sich darin verdichtet haben. In Wasser löst sich das Chlordioxyd mit gelber Farbe, ohne eine Säure zu bilden, desgleichen in Bicarbonatlösungen. Mit Alkalilauge setzt es sich in ganz entsprechender Weise um wie das Stickdioxyd, nämlich zu Chlorat und Chlorit:



Frei von Chloraten gewinnt man die den Nitriten (vgl.  $\text{KNO}_2$ ) entsprechenden Chlorite (vgl.  $\text{KClO}_2$ ) durch Zugabe von Wasserstoffperoxyd und Alkalilauge oder Alkalicarbonat zu der tiefgelben, wässerigen konzentrierten Chlordioxydlösung. Dabei reduziert das Wasserstoffperoxyd das Chlordioxyd zur chlorigen Säure,  $\text{ClO}_2\text{H}$ , und wird selbst zu Sauerstoff oxydiert:



Die chlorige Säure ist zwar eine viel schwächere Säure als die Chlorsäure, wie ja auch die salpetrige Säure in dieser Hinsicht weit zurücksteht hinter der Salpetersäure, doch sind ihre Alkalisalze gegen Kohlensäure vollkommen beständig. Die Alkalisalze entstehen auch als Umwandlungsprodukte der Hypochlorite in alkalischen Lösungen:  $2 \text{ KOCl} = \text{KClO}_2 + \text{KCl}$ , zerfallen aber in stark alkalischer Lösung nach:  $3 \text{ KClO}_2 = 2 \text{ KClO}_3 + \text{KCl}$  und werden bei schwach alkalischer Reaktion vom Hypochlorit zu Chlorat oxydiert:  $\text{KOCl} + \text{KClO}_2 = \text{KClO}_3 + \text{KCl}$ .

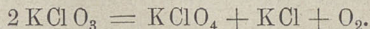
Die angesäuerte verdünnte Chloritlösung oxydiert, im Unterschied von Chloratlösungen, Jodwasserstoff sofort zu Jod und dieses weiterhin zu Jodsäure. Besonders charakteristisch sind die gelben, sehr schwer löslichen Salze der chlorigen Säure mit Blei und Silber. Das Bleichlorit,  $\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$ , explodiert im Gemisch mit brennbaren Substanzen wie Rohrzucker durch Stoß und Schlag äußerst heftig und wurde zeitweise für Zündungszwecke gebraucht.

### Überchlorsäure, $\text{ClO}_4\text{H}$ .

Die Überchlorsäure ist die beständigste Sauerstoffsäure des Chlors und entsteht aus Chlorsäure beim Eindampfen der wässerigen Lösung neben Chlor und freiem Sauerstoff.

Z. B.: Man fällt aus 600 g Kaliumchlorat mit der 1 kg Flußspat entsprechenden Menge Kieselflußsäure das Kalium als  $\text{SiF}_6\text{K}_2$  in der Hitze, dekantiert nach dem Erkalten und konzentriert die Lösung bis zum Auftreten weißer Dämpfe. Dann gießt man von dem abermals ausgeschiedenen Kaliumfluorsilikat ab und destilliert die sich zersetzende Chlorsäurelösung vollständig über.

Die Alkalisalze der Überchlorsäure, die Perchlorate, entstehen aus den Chloraten beim Erhitzen auf ungefähr  $400^{\circ}$ , bis die anfangs dünnflüssige Schmelze unter Sauerstoffentwicklung zähflüssig geworden ist, was beim Kaliumchlorat etwa eine halbe Stunde dauert. Wenn keine katalysierenden Stoffe zugegen sind, vor allem kein Braunstein, so verläuft der Umsatz im wesentlichen nach der Gleichung:





Auch bei fortgesetzter Elektrolyse von Alkalichloridlösungen treten schließlich die Perchlorate auf, indem die an der Platinanode entladenen Chlorsäureionen,  $\text{ClO}_3$ , mit dem Wasser in der Hitze unter Überchlorsäurebildung reagieren.

Aus den Alkaliperchloraten wird neuerdings die Überchlorsäure als analytisches Reagens zur Bestimmung von Kalium in größeren Mengen dargestellt, indem man das Kaliumperchlorat mit Kieselflußsäure zerlegt und die wässrige Lösung im Vakuum destilliert, oder indem man 20 Tle. festes Natriumperchlorat mit 30 Tln. rauchender Salzsäure zersetzt, vom ausgeschiedenen Chlornatrium absaugt und aus dem Filtrat bei  $120^\circ$  die Salzsäure vertreibt.

Im Unterschied von dem leicht löslichen Natriumperchlorat sind die Perchlorate von Kalium, Rubidium und Cäsium in Wasser und besonders in Wasser-Alkoholgemischen so schwer löslich, daß man die Überchlorsäure als vorzügliches Trennungsmittel dieser Alkalimetalle gebraucht.

Wasserfreie Überchlorsäure erhält man am besten nach Vorländer aus 25 g  $\text{KClO}_4$  mit 100 g konzentrierter  $\text{SO}_4\text{H}_2$  durch Destillieren im Ölbad unter 10 bis 20 mm Quecksilberdruck. Bei  $90$  bis  $160^\circ$  destilliert die Überchlorsäure über; man reinigt sie durch nochmalige Destillation zwischen  $40$  und  $60^\circ$  unter 60 mm Druck.

Diese reine Säure,  $\text{ClO}_4\text{H}$ , ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,764 bei  $22^\circ$ , die auf der Haut schmerzhafte, bösartige Wunden erzeugt, nur unter vermindertem Druck unzersetzt destilliert, unter 760 mm Druck aber von  $90^\circ$  an teilweise in Chlordioxyd und Sauerstoff zerfällt. Auch bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt diese Zersetzung nach einigen Tagen, öfters tritt hierbei ohne äußeren Anlaß Explosion ein. Mit brennbaren Substanzen, wie Holzkohle, Papier, Holz, Äther, erfolgen regelmäßig sehr heftige Detonationen, desgleichen beim Aufgießen auf Phosphorpentoxyd, weil hierbei das äußerst explosive Chlorheptoxyd,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ , entsteht.

Um das Chlorheptoxyd (Überchlorsäureanhydrid) darzustellen, hält man eine Mischung von wasserfreier Überchlorsäure mit Phosphorpentoxyd einen Tag lang bei  $-10^\circ$ ; dann wird auf ungefähr  $85^\circ$  erwärmt, wobei das Anhydrid als farbloses flüchtiges Öl übergeht, das sich bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in Chlor und Sauerstoff spaltet, aber beim Berühren mit einer Flamme oder durch Schlag heftig explodiert.

Die explosionsfähige Zersetzbarkeit der wasserfreien Überchlorsäure beruht auf ihrer endothermen Natur; indem sie in Chlor, Sauerstoff und Wasser unter Wärmeentwicklung von 15,7 Cal. für 1 Mol zerfällt.

In Gegenwart von Wasser ändert sich das Verhalten der Überchlorsäure von Grund auf, weil bei der Auflösung im Wasser ungewöhnlich viel Wärme frei wird, nämlich 20,1 Cal. für 1 Mol, so daß die wässrige Überchlorsäure eine exotherme Verbindung ist, deren Spaltung in Chlor, Sauerstoff und Wasser 4,4 Cal. für 1 Mol erfordern würde.



Dementsprechend läßt sich wasserhaltige Überchlorsäure völlig gefahrlos handhaben und man arbeitet praktisch nicht mit der wasserfreien Säure. Während diese erst bei  $-112^{\circ}$  erstarrt, kristallisiert das Monohydrat,  $\text{ClO}_4\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , in langen Nadeln vom Schmelzp.  $+50^{\circ}$  und dem spez. Gew. 1,776 bei  $50^{\circ}$ .

Das Dihydrat,  $\text{ClO}_4\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ist eine weiße Kristallmasse, die bei  $-20,6^{\circ}$  schmilzt.

Außerdem existieren noch die Hydrate  $\text{ClO}_4\text{H} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , Schmelzp.  $-30^{\circ}$ , und zwei Formen des Trihydrats,  $\text{ClO}_4\text{H} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , vom Schmelzp.  $-43,2^{\circ}$  bzw.  $-37^{\circ}$ .

Die Mischungen von Überchlorsäure und Wasser haben unter Atmosphärendruck ein Siedepunktmaximum bei  $203^{\circ}$ , wo Dampf und Flüssigkeit 72 Gew.-Proz.  $\text{ClO}_4\text{H}$  enthalten. Dampft man demgemäß verdünnte Lösungen, wie z. B. die käufliche 20proz., ein, so geht zunächst überwiegend Wasser fort, von  $130^{\circ}$  an raucht die Säure und sie konzentriert sich weiterhin unter Steigen des Siedepunktes bis  $203^{\circ}$  auf 72 Proz. Gehalt.

In wässriger Lösung ist die Überchlorsäure wohl die stärkste unter allen Säuren. Trotz ihres erhöhten Sauerstoffgehaltes wirkt sie im Gegensatz zur Chlorsäure, chlorigen und unterchlorigen Säure nicht oxydierend, weder auf Indigolösung noch auf Jodwasserstoff, Salzsäure, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure. Eisen und Zink lösen sich unter Wasserstoffentwicklung zu Perchloraten, ohne daß hierbei die Überchlorsäure reduziert wird. Die Reduktion zu Chlorid erfolgt erst durch Hydrosulfit, Titantrichlorid und Ferrohydroxyd, letzteres in alkalischer Lösung. Aluminium reduziert wohl die Chlorsäure-, nicht aber die Überchlorsäurelösungen. Übergießt man Kaliumchlorat mit rauchender Salzsäure, so entweicht, wie früher schon erwähnt wurde, unter stürmischer Reaktion ein Gemisch von Chlor und Chlordioxyd; dagegen bleibt Kaliumperchlorat unter rauchender Salzsäure unverändert. Während Kaliumchlorat, mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet, das explosive Chlordioxyd abgibt, verhält sich Kaliumperchlorat hiergegen völlig ruhig; beim Erhitzen destilliert langsam die Überchlorsäure in weißen Nebeln fort.

**Bau der Moleküle.** Bei den Säuren des Chlors begegnen wir ebenso wie bei den Stickstoffsauerstoffsäuren der befremdenden Tatsache, daß mit Zunahme des Sauerstoffgehaltes die oxydierende Wirksamkeit abnimmt und die Beständigkeit steigt. Wenn man bedenkt, daß die Aufnahme des ersten Sauerstoffatoms in das Molekül der unterchlorigen Säure nur unter Aufbietung von Energie aus der Salzsäure- oder Chloridbildung möglich ist, sollte man meinen, daß die weitere Anhäufung von Sauerstoff in den Molekülen der chlorigen Säure, der Chlorsäure und schließlich der Überchlorsäure zunehmende Schwierigkeiten bieten würde, und daß diese Gebilde um so labiler sein müßten, je höher die Anhäufung von Sauerstoff im Molekül steigt. Dagegen lehrt die Erfahrung, daß von den Hypochloriten aus die Chlorate und Perchlorate und ebenso die freien Säuren durch freiwillige, von selbst verlaufende Reaktionen entstehen, und daß der Sauerstoff um so fester sitzt, je mehr er angereichert ist.

Zur Erklärung dieser Tatsachen und allgemein zum Verständnis molekularchemischer Vorgänge müssen wir uns vorstellen, daß die Mole-



küle räumliche Gebilde sind von bestimmtem dreidimensionalen Aufbau, wobei die von den Atomen ausgehenden Kräfte in der räumlichen Anordnung ein Maximum gegenseitiger intramolekularer Sättigung anstreben. Je vollständiger das Molekül räumlich ausgebaut ist, je weniger Lücken das Ganze bietet, um so beständiger ist die betreffende Substanz. Wie bei einem Brücken- oder Gewölbebogen ist der Bau erst dann stabil, wenn der Schlußstein eingefügt ist und die Spannung der Bausteine sich gegenseitig auskeilen kann.

Unsere chemischen Formeln, wie  $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$ ,  $\text{H}-\text{O}-\text{Cl} \begin{smallmatrix} = \text{O} \\ = \text{O} \end{smallmatrix}$ ,  
 $\begin{smallmatrix} = \text{O} \\ = \text{O} \end{smallmatrix}$   
 $\text{H}-\text{O}-\text{Cl} = \text{O}$  für unterchlorige, Chlorsäure und Überchlorsäure mit  
 $\begin{smallmatrix} = \text{O} \\ = \text{O} \end{smallmatrix}$

1-, 5- und 7 wertigem Chlor, drücken aus, daß alle Sauerstoffatome unmittelbar an das Chlor gebunden sind und daß diese Sauerstoffatome, wenn sie nicht an Chlor gebunden wären, noch 1, 5 bzw. 7 Wasserstoffatome binden könnten. Über die räumliche Anordnung der Atome und über den Verlauf der Kraftlinien im Molekül geben sie keinen Aufschluß. Am Schluß dieses Buches werden wir bei der Besprechung der Wernerschen Theorie hierauf zurückkommen.

### Oxoniumsalze.

Die höchst auffällige Stabilisierung der Überchlorsäure durch Wasser beruht auf der Bildung salzartiger Verbindungen mit dem Sauerstoff des Wassers, und die sehr beständigen Hydrate der Überchlorsäure sind als Salze der Überchlorsäure mit dem basisch wirkenden Wasser zu betrachten. Durch diese Salzbildung wird die im wasserfreien Zustande sehr zersetzliche Überchlorsäure fast ebenso beständig, wie sie in Form ihres Kalium- oder Natriumsalzes auftritt.

Die Annahme von Salzen, in denen der Sauerstoff ähnlich wie der Stickstoff in den Ammoniumsalzen als basisches Element wirkt, von Oxoniumsalzen, stützt sich auf ein ziemlich umfangreiches Tatsachenmaterial. So bildet z. B. der Methyläther,  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ , mit Chlorwasserstoff, Schwefeldioxyd, Jodmethyl charakteristische salzartige Verbindungen, und der Äthyläther,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , bindet sich an Ferrocyanwasserstoff. Das Dimethylpyron,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ , verhält sich infolge seines Sauerstoffgehaltes geradezu wie eine Base, woraus man geschlossen hat, daß der Sauerstoff nicht nur zweiwertig, sondern auch vierwertig sich bestätigen kann (A. v. Baeyer). Die Oxoniumsalze hat man demgemäß im Sinne der Valenzlehre formuliert, wie z. B. den salzsauren Methyläther zu  $(\text{CH}_3)_2 = \text{O} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ - \text{Cl} \end{smallmatrix}$ . Allgemeiner kann man

sagen, daß der Sauerstoff nach Bindung an zwei Wasserstoffatome oder an zwei einwertige Gruppen und Reste sowie auch nach Bindung an Metallatome meist nicht vollständig abgesättigt ist, sondern daß er je nach der besonderen Natur der an ihn gebundenen Teile noch größere oder kleinere Beträge von chemischer Affinität verfügbar hat, mittels deren er anderweitige Verbindungen eingehen kann.

Die Überchlorsäure besitzt nun in ganz besonders hohem Grade die Fähigkeit, auch noch die geringsten Beträge an basischer Kraft unter Bildung schön kristallisierter salzartiger Verbindungen auszunutzen, und liefert



nicht nur mit allen, auch den schwächsten Stickstoffbasen, sondern auch mit ungesättigten Kohlenstoffverbindungen und ganz besonders mit sauerstoffhaltigen anorganischen und organischen Molekülen meist sehr beständige Ammonium-, Carbonium- und Oxoniumsalze. Zu den letzteren gehören auch die Hydrate der Überchlorsäure (K. A. Hofmann).

Das Ammoniumperchlorat,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ , ist bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen beständig und zerfällt oberhalb  $200^\circ$  in Chlor, Sauerstoff, Stickstoff und Wasser mit gelber Feuererscheinung:



wogegen das Ammoniumchlorat,  $\text{NH}_4\text{ClO}_3$ , schon bei  $102^\circ$  und beim Aufbewahren schließlich von selbst explodiert, woraus abermals die größere Beständigkeit der Überchlorsäure- gegenüber den Chlorsäureverbindungen hervorgeht.

Alkalisalze der Überchlorsäure finden sich in den Salpeterlagern von Chile bis zu 1 Proz. der Salzmassen. Als typische Gifte für die Wurzelhaare der Pflanzen müssen sie aus dem Düngesalpeter durch Umkristallisieren entfernt werden. Ihr natürliches Vorkommen beweist, daß die Perchlorate die stabile Form der Chloroxyde vorstellen, da Hypochlorite und Chlorate nirgends in der Natur zu finden sind. Im tierischen Organismus rufen Perchlorate Krämpfe und Lähmungen hervor.

### Nitrosylperchlorat, $\text{ClO}_4 \cdot \text{NO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Betrachtet man eine konzentrierte wässrige Überchlorsäure, so fällt eine unverkennbare äußerliche Ähnlichkeit mit konzentrierter Schwefelsäure auf; beide sind dickflüssig, beständig, gut kristallisierbar, rauchen beim Erhitzen und destillieren bei höherer Temperatur unzersetzt. Merkwürdigerweise zeigt sich die Analogie auch im Verhalten gegen salpetrige Dämpfe.

Dampft man die 20- bis 30proz. Überchlorsäure des Handels so weit ein, bis ein eingetauchtes Thermometer  $140^\circ$  zeigt, kühlt ab und leitet dann bei Zimmertemperatur das aus Natriumnitrit und 68proz. Salpetersäure entwickelte Stickoxydgemisch ein, so bilden sich alsbald farblose doppeltbrechende Kristallblättchen in solcher Menge, daß die Flüssigkeit fast erstarrt. Nach dem Absaugen im Platinfiltriertiegel oder einfacher auf porösem Ton und Trocknen über Phosphorpentoxyd ist das Nitrosylperchlorat praktisch rein.

Ähnlich wie die Bleikammerkristalle,  $\text{HO}_3\text{S}-\text{O}-\text{NO}$ , ist dieses Anhydrid der Überchlorsäure mit der salpetrigen Säure in trockener Umgebung vollkommen beständig, erst bei  $108^\circ$  beginnt die Entwicklung von Stickoxyden. Mit Wasser erfolgt sofortige Hydrolyse in  $\text{ClO}_4\text{H}$  und  $\text{NO}_2\text{H}$ . Methylalkohol liefert sofort Methylnitrit; Äthylalkohol, Aceton, Äther entflammen oder explodieren nach wenigen Sekunden.

Besonders heftig reagiert das Nitrosylperchlorat mit den primären Aminen der Benzolreihe, Anilin, Toluidin usw. Befeuchtet man mit diesen Filtrierpapier und bringt ein Kriställchen Nitrosylperchlorat hinzu, so schießt sofort eine Flamme empor. Läßt man eiskaltes Anilin auf die Kristalle tropfen, so erfolgt heftige Explosion. Diese beruht auf der vorausgehenden Bildung des äußerst explosiven Diazoniumperchlorats,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{ClO}_4$ . Auch Harnstoff, Terpentinöl und viele andere Stoffe werden entzündet. Das an sich völlig ungefährliche und leicht darzustellende Nitrosylperchlorat eignet sich sehr gut für Vorlesungsexperimente an Stelle der gefährlichen wasserfreien Überchlorsäure (K. A. Hofmann).



**Brom**, Zeichen **Br**, Atomgewicht 79,92 (Sauerstoff = 16),

Wertigkeit 1 und 5.

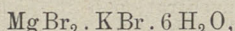
Schmelzpunkt  $-7,3^{\circ}$ , Siedepunkt  $+59^{\circ}$ , spezifisches Gewicht 3,19 bei  $0^{\circ}$ . Entsprechend der Dampfdichte 79,96 (Wasserstoff = 1) beträgt das Molekulargewicht 159,92 und die Dampfmoleküle bestehen aus zwei Bromatomen; bei  $1500^{\circ}$  sind etwa 30 Proz. in einzelne Bromatome gespalten.

Das Brom wurde 1826 von Balard in den Mutterlaugen des Meerwassers aufgefunden und wegen seines intensiven Geruchs so genannt, nach dem griechischen Wort  $\beta\rho\acute{o}\mu\omicron\varsigma$  = Gestank.

**Vorkommen.** Im Meerwasser begleiten die Bromide die Chloride, aber nur in sehr geringer Konzentration, so daß im Ozeanwasser nur 0,015 Proz. Brom gefunden werden. Das Verhältnis von Brom zu Chlor scheint im Meerwasser und in den Gesteinen annähernd dasselbe zu sein und 1:150 zu betragen. In den Tieren und Pflanzen des Meeres reicht sich das Brom merklich an; der seit alters berühmte Farbstoff der Purpurschnecke ist nach Friedländer 6,6'-Dibromindigo.

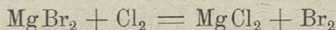
Im Toten Meer sowie in den Salzsolen von Kreuznach, Heilbrunn, Kissingen, Sulza, Neusalzwerk, Bourbonne, Northwich ist verhältnismäßig viel Brom enthalten.

Die wichtigste Fundstätte sind die Abraumsalze von Staßfurt, wo die leicht löslichen Bromide aus dem Zechsteinmeer bei der Kristallisation angehäuft wurden. Der Bromkarnallit,



ist in den Mutterlaugen der Staßfurter Karnallitindustrie so weit konzentriert, daß diese Endlaugen fast  $\frac{1}{3}$  Proz. Brom enthalten. In Nordamerika findet sich Brom, zumal in den Salzquellen von Ohio und Pennsylvanien.

Man gewinnt das Brom aus den Mutterlaugen durch Einwirkung von Chlorgas in Türmen und destilliert das nach der Gleichung



frei gemachte Brom. Dieses wird in kleinerem Maße in Glasflaschen, in größeren Mengen aber, um die Gefahren des Transports zu vermindern, in Kieselgur aufgesaugt als Bromum solidificatum (verfestigtes Brom) oder als Bromeisen in den Handel gebracht. Die deutschen Kaliwerke erzeugen jährlich etwa 1000 t Brom, könnten aber diese Produktion nach Bedarf noch wesentlich steigern. In den Vereinigten Staaten werden jährlich gegen 300 t Brom dargestellt.

Das Brom findet technisch vielseitige Verwendung, indem es an Stelle von Chlor als Substituent in organische Verbindungen eingeführt wird, einestells für synthetische Zwecke, anderenteils zur Vertiefung der Färbung, wie beim Eosin (Tetrabromfluorescein), oder zur Darstellung von Bromsilber für photographische Trockenplatten. Außerdem dienen Bromäthyl, Bromkalium, Bromnatrium und andere Brompräparate in der Medizin als nervenberuhigende und schlafbringende Mittel.



**Eigenschaften.** Das Brom ist eine tiefbraunrote, in dicken Schichten fast schwarze Flüssigkeit, die infolge des niederen Siedepunktes schon bei gewöhnlicher Temperatur braunrote Dämpfe in Menge austreten läßt. Der Geruch ist noch aggressiver als der des Chlors, und die Wirkung auf die Atmungsorgane bei 100 000facher Verdünnung mit Luft schon sehr beträchtlich; bei 10 000facher Verdünnung erfolgt nach mehrstündigem Einatmen meist tödliche Verätzung der Bronchien. Auf der Haut entstehen sofort tiefe schmerzhaft Wunden. Am besten hemmt man diese fressende Wirkung des Broms durch sofortiges Waschen mit Petroleum.

Unterhalb  $-7,3^{\circ}$  ist das Brom ein kristalliner, schwach metallisch glänzender Stoff von dunkelrotbrauner Färbung; bei  $-252^{\circ}$  ist es ebenso wie Chlor und Fluor farblos.

In Wasser löst sich das Brom zu 3,5 Proz. mit braunroter Farbe zu Bromwasser, das vielfach als Oxydationsmittel im Laboratorium gebraucht wird, zumal in alkalischer Lösung, wobei zunächst, wie beim Chlor, eine sehr wirksame niedere Sauerstoffverbindung, das Hypobromit, entsteht:  $\text{Br}_2 + 2 \text{KOH} = \text{KBr} + \text{KOB}r + \text{H}_2\text{O}$ .

Bei niederen Temperaturen existiert das bei  $+15^{\circ}$  zerfallende Hydrat  $\text{Br}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  von der Dichte 1,49. In starker Salzsäure löst sich das Brom bei Zimmertemperatur bis zu 24 Proz., Schwefelkohlenstoff und Chloroform mischen sich mit dem Brom in jedem Verhältnis und entziehen dieses der wässrigen Lösung beim Schütteln so weit, bis zwischen den beiden Konzentrationen in dem Wasser einerseits und dem organischen Lösungsmittel andererseits ein bestimmtes Verhältnis eingetreten ist (Verteilungssatz, s. bei Salzsäure).

In seinem chemischen Verhalten steht das Brom dem Chlor nahe, es wirkt auf Phosphor, Arsen, Antimon unter Feuererscheinung, verbindet sich mit Kaliummetall sofort unter Explosion, nicht aber bei gewöhnlicher Temperatur mit Natrium. Chlorsilber und Bromsilber, Chlorblei und Bromblei, Chlorthallium und Bromthallium sind einander sehr ähnlich; doch sind die Bromide dieser Metalle deutlich gelb gefärbt. Die Alkalibromide sind leichter löslich als die entsprechenden Chloride. Bromwasser wirkt ähnlich, aber langsamer bleichend als gleichkonzentriertes Chlorwasser, Stärkekleister bildet eine orangerote Additionsverbindung mit dem Brom.

### Bromwasserstoff, $\text{HBr}$ ,

Schmelzpunkt  $-88,5^{\circ}$ , Siedepunkt  $-68^{\circ}$ , Gasdichte 2,79 (Luft = 1) und 40,1 (Wasserstoff = 1), kritische Temperatur  $+91^{\circ}$ ,

entsteht aus Bromdampf und Wasserstoff mit erheblich geringerer Wärmeentwicklung als Chlorwasserstoff, nämlich:  $\text{H}_2\text{-Gas} + \text{Br}_2\text{-Gas} = 2 \text{HBr-Gas} + 2 \times 12 \text{ Cal.}$ , und deshalb ohne Explosion, am besten beim Leiten der Gase durch ein mit Platinfolie oder feinem Platindrahtnetz beschicktes Rohr bei 200 bis  $300^{\circ}$ .

Aus Bromkalium kann man mit konzentrierter Schwefelsäure keinen reinen Bromwasserstoff erhalten, weil dieser durch die Schwefelsäure teilweise



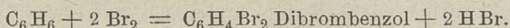
zu freiem Brom oxydiert wird. Dies kann man verhindern durch Verwendung einer Mischung aus 3 Raumteilen Schwefelsäure und 1 Raumteil Wasser unter Zusatz von 1 bis 2 Proz. rotem Phosphor.

Mit konzentrierter Phosphorsäure kann man aus Bromnatrium oder Bromkalium direkt reinen Bromwasserstoff austreiben.

Meist stellt man den Bromwasserstoff aus mit Wasser befeuchtetem roten Phosphor durch Auftropfenlassen von Brom dar. Hierbei entsteht zuerst Phosphorpentabromid, das vom Wasser in Phosphorsäure und Bromwasserstoff gespalten wird:  $\text{PBr}_5 + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{PO}_4\text{H}_3 + 5 \text{HBr}$ .

Man bringt in einen Destillierkolben 1 Tl. roten Phosphor und 2 Tle. Wasser und läßt aus einem Tropftrichter unter Umschütteln langsam 10 Tle. Brom zutreten. Jeder Tropfen bringt beim Berühren des Phosphors eine deutliche Lichterscheinung hervor. Um die mitgerissenen Bromdämpfe vollends umzusetzen, leitet man das abziehende Gas durch ein mit Glaswolle und schwach feuchtem roten Phosphor gefülltes U-Rohr.

Auch aus Benzol und Brom kann man Bromwasserstoff darstellen, weil das Brom, zumal in Gegenwart von katalytisch wirkendem Eisenbromid oder Aluminiumbromid, glatt substituierend wirkt nach:



Man bringt in einen Kolben 100 g trockenes Benzol und einige Gramm Eisenpulver oder Aluminiumpulver; dazu läßt man aus einem Tropftrichter 135 ccm Brom tropfen. Anfangs kühlt man mit Wasser, bis etwa die Hälfte des Broms eingetreten ist. Die entweichenden Dämpfe leitet man durch ein U-Rohr, das teilweise mit Eisenbromid (aus 25 g Ferrobromid und 3 ccm Brom), zum anderen Teile mit Anthracen gefüllt ist. Letzteres bindet das noch freie Brom, ersteres die Benzoldämpfe.

Eine wässrige Lösung von Bromwasserstoff erhält man am einfachsten durch Übergießen von Brom mit dem zehnfachen Gewicht Wasser und Einleiten von Schwefelwasserstoff bis zur Entfärbung:  $\text{Br}_2 + \text{SH}_2 = \text{S} + 2 \text{HBr}$ .

Schließlich erhitzt man zur Vertreibung von überschüssigem Schwefelwasserstoff zum Sieden und filtriert vom Schwefel ab.

Der Bromwasserstoff ist spezifisch schwerer als der Chlorwasserstoff; 1 Liter HBr-Gas wiegt bei 0° und 760 mm Druck 3,61 g, bildet an der Luft Nebel, hat einen stechenden, zum Husten reizenden Geruch und sehr stark sauren Geschmack. In Wasser löst er sich noch leichter als der Chlorwasserstoff, nämlich 600 Vol. in 1 Vol. Wasser bei 10°.

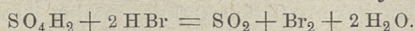
Die bei 0° gesättigte Lösung enthält 82 Proz. HBr und hat das spez. Gew. 1,78.

Bei 15° gesättigte Säure enthält 50 Proz. HBr und hat das spez. Gew. 1,52.

Beim Erhitzen verliert die konzentrierte Säure Bromwasserstoff, verdünntere dagegen Wasser, bis die Konzentration 48 Proz. HBr beträgt. Diese Säure, vom spez. Gew. 1,5, siedet bei 126° unzersetzt.

Bei niederen Temperaturen existieren mindestens zwei kristallisierbare Hydrate, nämlich das Dihydrat,  $\text{HBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , vom Schmelzp. — 11,3° und das Tetrahydrat,  $\text{HBr} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , vom Schmelzp. — 55,8°.

Die wässrige Lösung ist eine starke Säure, die infolge ihrer weitgehenden elektrolytischen Dissoziation der Salzsäure an Leitfähigkeit und katalysierender Wirksamkeit nahe kommt. Auch im Verhalten gegen Metalle, Oxyde usw. gleicht sie der Salzsäure so weit, daß Einzelaufzählungen hier überflüssig sind. Zum Unterschied von der Salzsäure ist die Bromwasserstoffsäure aber leichter oxydierbar, z. B. schon durch verdünnte Permanganatlösung. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt auf Bromwasserstoff oxydierend:



Chlor treibt ebenso wie aus den Bromiden, so auch aus Bromwasserstoff das Brom aus.



### Sauerstoffsäuren des Broms.

Unterbromige Säure,  $\text{BrOH}$ , entsteht beim Schütteln von Quecksilberoxyd mit Bromwasser und kann durch wiederholten Zusatz von Quecksilberoxyd und Brom bis auf 6 Proz.  $\text{BrOH}$  gebracht werden. Diese gelbe Lösung wirkt ebenso bleichend wie die der unterchlorigen Säure, ist schon bei  $+30^\circ$  zersetzlich und nur im Vakuum destillierbar.

Alkalihypobromitlösungen, aus Bromwasser und kalter Alkalilauge erhältlich, dienen in der analytischen Chemie als Oxydationsmittel, so zum Fällen von Mangan- oder Nickelsalzen als höhere Oxyde, zur Überführung von Chromhydroxyd in chromsaure Salze usw.

Bromsäure,  $\text{BrO}_3\text{H}$ , entsteht beim Zerfall der unterbromigen Säure, wie auch bei der Oxydation von Brom mit unterchloriger Säure. Beim Eindampfen auf dem Wasserbad läßt sich die Bromsäurelösung nur bis zu 5 Proz. konzentrieren, im Vakuum erreicht man eine Konzentration von 50 Proz. Weiterhin erfolgt Zerfall in Brom und Sauerstoff.

Die Bromate, wie Kalium- und Baryumbromat, entstehen wie die Chlorate, nämlich beim Erwärmen der alkalischen Laugen mit etwas überschüssigem Brom, bei der Elektrolyse von Alkalibromiden bei  $80^\circ$  an glatter Anode, aber auch aus den Chloraten beim Schmelzen mit den Bromiden.

Die Oxydationswirkungen von Bromsäure und ihren Salzen stehen denen der Chlorsäure und Chlorate so nahe, daß hierüber nichts Besonderes zu erwähnen ist. Eine bromige Säure, Bromdioxyd, Überbromsäure sind unbekannt.

**Jod, Zeichen J, Atomgewicht 126,92 (Sauerstoff = 16),**

Wertigkeit 1, 3, 5 und 7,

Schmelzpunkt  $114,2^\circ$ , Siedepunkt  $184,4^\circ$ , spezifisches Gewicht 4,66 bei  $+17^\circ$ , 4,93 bei  $+4^\circ$ . - Dampfdichte bei  $600^\circ = 8,72$  (Luft = 1), bei  $1500^\circ = 4,5$ , infolge von Dissoziation der  $\text{J}_2$ -Moleküle in die freien Atome.

Das Jod wurde 1811 von Courtois in dem zur Sodadarstellung dienenden Kelp (Asche von Seetangen) aufgefunden und nach der Farbe des Dampfes so benannt von *ιοειδής* veilchenfarbig.

**Vorkommen.** Jod ist in der Natur weit verbreitet, aber stets nur in geringen Konzentrationen anzutreffen. Im Meerwasser ist höchstens 0,001 Proz. Jod enthalten. Das Verhältnis von  $\text{Br}:\text{J}$  im Meerwasser ist ungefähr 12:1, das von  $\text{Cl}:\text{J} = 1:0,00012$ .

Nach Gautier enthält das Meerwasser nur organisch gebundenes Jod, und zwar 2,4 mg J auf 1 Liter.

Die Algen des Meeres, insbesondere auch die Tange und einige Hornschwämme sowie die Korallen, häufen das Jod in Form von Jod-eiweißverbindungen an als Jodospongine und Jodgorgosäure. Auch die Landpflanzen enthalten ausnahmslos geringe Mengen Jod, und die in der Luft verbreiteten Sporen niederer Organismen sind relativ reich an Jod, so daß nach Chatin 4000 Liter Pariser Luft 0,002 mg Jod enthalten. Die von einem Menschen in 24 Stunden eingeatmete Jodmenge beträgt demnach in Paris 0,01 bis 0,005, in den Alpengegenden aber nur 0,0005 mg Jod. Diese Feststellungen sind wichtig angesichts der neuerdings gewonnenen Erfahrung, daß kleine Mengen Jod für den



menschlichen und wohl auch für die meisten anderen Organismen zur Aufrechterhaltung des normalen Stoffwechsels unentbehrlich sind. Baumann hat aus der Schilddrüse einen Eiweißstoff isoliert, das Thyrojodin, welches neben Phosphorsäure etwa 9 Proz. Jod enthält. Bei Jodmangel tritt die als Kropf bekannte Wucherung der Schilddrüse ein und bei Exstirpation der Schilddrüse folgen schwere Schädigungen, die zum Kretinismus führen, aber durch Verabreichung jodhaltiger Schilddrüsenpräparate wieder behoben werden.

Durch Anhäufung von Seepflanzen in den Ablagerungen früherer Erdperioden, meist aus der Triaszeit, sowie aus dem unteren Jura sind manche Schichten so reich an Jod, daß die daraus hervordringenden Quellen wegen ihres Jodgehalts medizinische Bedeutung erlangt haben, wie z. B. bei Tölz, Heilbrunn in Bayern, bei Saxon, Lyon und Montpellier in Frankreich. Das Wasser der Quelle von Woodhall Spa bei Lincoln in Nordamerika ist durch freies Jod braun gefärbt. Sehr geringe Mengen Jod dürften sich wohl in allen Gesteinen und Wässern nachweisen lassen. Verhältnismäßig reich sind die Steinkohlen an Jod und besonders der Liasschiefer bei Boll in Württemberg.

Sehr bedeutend ist das Vorkommen von jodsauren Salzen im Chile-salpeter, der stellenweise bis zu 0,1 Proz. Jod enthält. Aus den beim Kristallisieren des Natronsalpeters verbleibenden Mutterlaugen mit etwa 3 g Jod im Liter stellt man das Jod im großen dar mittels Natriumbisulfit und Auffangen des beim Eindampfen wegsublimierenden Jodes, besser und vollständiger aber durch Fällen der Jodate mit schwefliger Säure und Kupfersulfatlösung als fast unlösliches Kupferjodür,  $\text{CuJ}$ , aus dem mit Braunstein und Schwefelsäure das Jod frei gemacht wird. Schon in den siebziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts hat man jährlich etwa 50 t Jodkupfer gewonnen. Chile allein könnte den gesamten Jodbedarf der Welt decken und die jetzige sehr schwankende Produktion noch leicht um das Mehrfache steigern, wenn moderne rationelle Betriebe eingerichtet würden.

Früher gewann man das Jod aus der Asche von Algen und Tangen des Meeres, die in Schottland Kelp, in der Normandie Varek genannt wird und im Mittel 1 Proz. Jod enthält. Bei der Veraschung geht fast die Hälfte des Jodgehalts durch Verdampfung und Zersetzung der Jodide verloren, weshalb man zeitweise die Zersetzung der an der Luft getrockneten und gepreßten Tange in Gasretorten vornahm. Einige noch jetzt bestehende englische und norwegische Betriebe scheiden aus der Mutterlauge der Tangasche das Jod als Kupferjodür oder Jodblei ab.

Neuerdings wendet man dieser Industrie wieder erhöhtes Interesse zu, weil man die organische Substanz der Seetange als Klebe- und Appretierungsmittel (Norgine) verwenden kann und so das Jod als billiges Nebenprodukt gewinnt.

Um das Rohjod von Chlor, Brom und Cyanverbindungen zu reinigen, wird es unter Zusatz von etwas Jodkalium sublimiert, im kleinen Maßstabe am besten zwischen zwei Uhrgläsern auf dem Sandbade bei 50



bis 80°, im großen aus Retorten. Auch durch Erhitzen von Jod mit einer geringen Menge konzentrierter Jodkaliumlösung in einem bedeckten Becherglase bis zum Schmelzen, Erkaltenlassen und Abtropfen auf einem Trichter erhält man chlor- und bromfreies Jod. Die Cyanverbindungen entfernt man am vollständigsten durch Behandeln mit etwas Eisenpulver und Kaliumcarbonat unter Wasser und darauffolgendes Sublimieren des abgetrockneten Jods.

**Eigenschaften.** Das Jod bildet graphitähnliche grauschwarze Kristalle vom spez. Gew. 4,66 bei 17°, die schon bei Zimmertemperatur sich beträchtlich verflüchtigen und einen an Walnußschalen erinnernden Geruch besitzen. Die Joddämpfe sind giftig und rufen an den Schleimhäuten der Atmungsorgane und der Augen hartnäckige katarrhalische Entzündungen (Jodschnupfen) hervor. Der Joddampf ist violett gefärbt und zeigt ein sehr charakteristisches bandenförmiges Absorptionsspektrum. Mit Luft verdünnt erscheint er in dicker Schicht blau, in dünner violett.

In Wasser löst sich das Jod nur sehr wenig (1 Tl. in 5500 Tln. Wasser von 10°) mit gelber Farbe. In Gegenwart von Jodkalium oder Jodwasserstoff erhält man dagegen konzentriertere dunkelbraune Lösungen, z. B. mit 6 g Jodkalium und 3,5 g Jod auf 100 ccm Wasser, weil sich hierbei Anlagerungsverbindungen, wie  $KJ_3$ , bilden.

Leicht löslich ist das Jod in organischen Flüssigkeiten: Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform lösen mit violetter Farbe; Benzol, Äthylenchlorid und -bromid mit roter Farbe; Äther, Alkohol, Aceton mit brauner Farbe. Die Verschiedenheit der Färbung beruht nicht auf einem verschiedenen Dissoziationsgrad der Jodmoleküle, indem diese stets  $J_2$  entsprechen, sondern auf der verschiedenen Verbindungsfähigkeit des Lösungsmittels mit den Jodmolekülen. In den violetten Jodlösungen sind die Jodmoleküle frei, in den braunen aber mit dem Lösungsmittel zu Komplexen vereinigt.

Die officinelle Jodtinktur ist eine 10proz. Lösung von Jod in Spirit.

Sehr charakteristisch ist die Anlagerungsfähigkeit von Jod an einige Kolloide, zumal an verkleisterte Stärke. Diese wird von geringsten Spuren Jod blau gefärbt, worauf der für die Analyse höchst wichtige Nachweis von freiem Jod beruht. Diese Adsorptionsverbindung ist in der Wärme unbeständig, so daß die Färbung bei etwa 70° verschwindet und erst beim Abkühlen wieder erscheint. Auch das basische Lanthanacetat (s. unter seltenen Erden), sofern es in flockiger oder schleimiger Beschaffenheit oder als Hydrosol vorliegt, wird durch Jod blau gefärbt, desgleichen das basische Praseodymacetat (R. J. Meyer).

Schüttelt man eine Lösung oder Suspension von Jod in Wasser mit einer der vorausgenannten, im Wasser nicht löslichen organischen Flüssigkeiten, wie z. B. mit Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, so verteilt sich das Jod zwischen den beiden Lösungsmitteln derart, daß das Verhältnis der Konzentration von Jod in Wasser zur

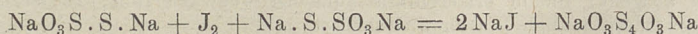


Konzentration im organischen Solvens stets konstant ist, unabhängig von den absoluten Werten der Konzentrationen selbst (Verteilungssatz, s. bei Salzsäure). Trennt man nun z. B. die Schwefelkohlenstoffschicht ab und schüttelt die zurückbleibende wässrige Lösung abermals mit frischem Schwefelkohlenstoff, so stellt sich neuerdings das Verteilungsgleichgewicht ein und man kann so in geometrischer Progression die Konzentration des Jods in der wässrigen Schicht verringern. Hierauf beruht ein nicht nur zur Extraktion des Jods, sondern auch in zahlreichen anderen Fällen, namentlich in der präparativen organischen Chemie geeignetes Verfahren, um Stoffe aus der wässrigen Lösung oder Suspension auszuziehen. Da man hierzu meist den Äther verwendet, nennt man diese Methode das „Ausäthern“.

Das Jod findet in der Medizin ausgedehnte Anwendung. Die alkoholische Jodtinktur dient als Hautreiz- und Hautdesinfektionsmittel bei chirurgischen Operationen, wie auch zur Beseitigung der Reste von Entzündungsprozessen und von Wucherungen. Als Jodkalium dient das Jod gegen luetische Erkrankung, in Form von Jodeiweiß und Jodfettpräparaten kommt es bei äußerer, innerlicher und subkutaner Verabreichung in Anwendung zur Bekämpfung bösartiger Wucherungen und Hypertrophien, wie Drüsengeschwülste, z. B. Kropf. Sehr geringe Mengen Jod, wie sie in der Luft und in den meisten Nahrungsmitteln, zumal solchen, die aus dem Meere stammen, enthalten sind, erscheinen nach neueren Feststellungen für die Aufrechterhaltung des normalen Stoffwechsels unentbehrlich (s. eingangs). In der Wundbehandlung spielen Jodoform,  $\text{CHJ}_3$ , und Sozodol [Dijod-p-phenolsulfosäure,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{J}_2(\text{OH})\text{SO}_3\text{H}$ ] eine hervorragende Rolle, weil sie nicht bloß desinfizierend wirken, sondern auch die Wundheilung selbst beschleunigen.

**Chemisches Verhalten.** An chemischer Energie, soweit es sich um die Bindung elektropositiver Atome oder Gruppen handelt, steht das Jod weit hinter Chlor und Brom zurück. Demgemäß scheiden diese Halogene das Jod aus Jodwasserstoff und allen löslichen Jodiden sofort im freien Zustande ab. Im selben Sinne wirken auch Oxydationsmittel, wie Ozon, Wasserstoffperoxyd (in Gegenwart von Eisensalzen), Carosche Säure, salpetrige Säure, Chromsäure, Ferrisalze, die höheren Manganoxyde und ihre Salze, in saurer Lösung auf Jodide.

Das von dem Halogen oder dem Oxydationsmittel aus Jodkaliumlösung in äquivalenter Menge frei gemachte Jod färbt zugefügten Stärkekleister intensiv blau, worauf der im vorhergehenden schon oft herangezogene Nachweis oxydierender Stoffe beruht. Zur quantitativen Bestimmung mißt man den zur Entfärbung der Jodstärkelösung erforderlichen Verbrauch an Natriumthiosulfat und berechnet nach der Gleichung:



(s. bei tetrathionsaurem Natron) die Menge des freien Jods, und weil diese der Wirkung des Oxydationsmittels in äquivalentem Verhältnis

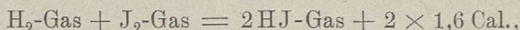


entspricht, erfährt man hieraus schließlich auch die Menge des anfangs verwendeten Oxydationsmittels. Auf dieser Jodometrie beruht somit die quantitative maßanalytische Bestimmung der meisten Oxydationsmittel.

### Jodwasserstoff, HJ,

Schmelzpunkt  $-50,8^{\circ}$ , Siedepunkt  $-35^{\circ}$ , Gasdichte 127,9 (Wasserstoff = 2) und 4,4 (Luft = 1),

kann zwar aus Joddampf und Wasserstoff durch Überleiten über erwärmtes, fein verteiltes Platin dargestellt werden:

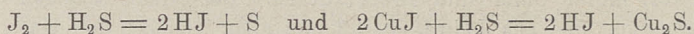


doch ist entsprechend dem geringen Wärmeumsatz dieser Vorgang nicht leicht mit guter Ausbeute durchzuführen.

Aus Jodkalium und konzentrierter Schwefelsäure erhält man fast keinen Jodwasserstoff, weil dieser von der Schwefelsäure sehr weitgehend zu freiem Jod oxydiert wird, wobei die Schwefelsäure bis zu Schwefel und Schwefelwasserstoff reduziert wird.

Am besten nimmt man die reduzierende Wirkung von rotem Phosphor zu Hilfe:  $\text{P} + 5\text{J} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{PO}_4\text{H}_3 + 5\text{HJ}$ , indem man 100 g Jod in einer aufwärts gerichteten tubulierten Retorte mit 10 g Wasser befeuchtet und durch ein Trichterrohr, das mit einem passenden Glasstabe verstopft werden kann, 5 g roten Phosphor, mit 10 g Wasser zu dünnem Brei angerührt, allmählich zutreten läßt. Bei zu schnellem Einfließen des Phosphorbreis tritt Verpuffung ein. Das vom verdampfenden Jodwasserstoff mitgerissene Jod setzt sich fast vollständig im Halse der Retorte an, die letzten Reste können durch etwas roten Phosphor in einem mit schwach befeuchteter Glaswolle beschickten U-Rohr vollends umgesetzt werden.

Eine wässrige Lösung von Jodwasserstoff erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zu Jod unter Wasser oder aus Jodkupfer und Schwefelwasserstoffwasser:



Diese verdünnte Lösung kann man nach B a n n o w konzentrieren durch Sättigen mit Jod und Auftropfenlassen auf roten Phosphor, der in einem Destillierkolben mit der verdünnten Säure befeuchtet worden ist.

Jodwasserstoff ist ein farbloses schweres Gas, das, wie der Chlor- und Bromwasserstoff, an feuchter Luft weiße Nebel bildet und sich bei  $+10^{\circ}$  zu 425 Vol. auf 1 Vol. Wasser auflöst. Die bei  $0^{\circ}$  gesättigte Säure hat das spez. Gew. 2,0 und besteht größtenteils aus dem Dihydrat  $\text{HJ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  vom Schmelzp.  $-43^{\circ}$ .

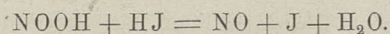
Bei  $+127^{\circ}$  siedet unter 760 mm Druck eine Säure von 57 Proz. HJ und dem spez. Gew. 1,7, gleichgültig, ob man von rauchender oder verdünnter Säure ausgeht, indem ersterenfalls zunächst Jodwasserstoff, letzterenfalls anfangs hauptsächlich Wasser abdestilliert.

Oberhalb  $180^{\circ}$  nimmt der Jodwasserstoff eine violette Farbe an, indem die Dissoziation  $2\text{JH} \rightleftharpoons \text{J}_2 + \text{H}_2$  beginnt, die mit steigender Temperatur mehr und mehr nach der rechten Seite der Wechselgleichung zunimmt, mit



allmählich sinkender Temperatur wieder zurückgeht. Bei 445° sind 21 Proz. des Jodwasserstoffs dissoziiert. Zu demselben Gleichgewichtszustand, wie er sich für jede bestimmte Temperatur einstellt, wenn man vom Jodwasserstoff ausgeht, gelangt man auch bei Verwendung der äquivalenten Mengen von freiem Jod und Wasserstoff. Erreicht man wie hier, von zwei Seiten ausgehend, für dieselbe Temperatur denselben Zustand, d. h. dieselbe prozentische Zusammensetzung eines Systems, so hat man hierin die sicherste Gewähr dafür, daß es sich um ein wahres Gleichgewicht handelt.

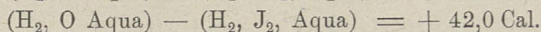
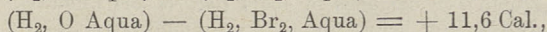
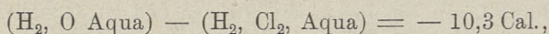
In wässriger Lösung ist der Jodwasserstoff zwar eine starke Säure, aber er ist ebenso, wie sich der gasförmige durch Wärme leicht spaltbar erweist, auch durch Oxydationsmittel sehr leicht zersetzlich. Schon der Luftsauerstoff scheidet bald freies Jod ab; um dieses stets zu binden, gibt man blankes Kupfer oder fein verteiltes Silber in die zum Aufbewahren bestimmten Gefäße, wofür man solche aus braunem Glas wählt, um das Licht abzuhalten, weil dieses die Oxydation beschleunigt. Auch durch Kochen mit Ferrisulfat oder Ferrichlorid wird der Jodwasserstoff aus den wässrigen Lösungen als freies Jod ausgetrieben, wovon man zur Trennung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure Gebrauch macht. Salpetrige Säure wirkt sofort oxydierend nach:



Diese wie auch die Wirkung zahlreicher anderer Oxydationsmittel sind schon im früheren besprochen worden.

In der organischen Chemie hat man mit Hilfe der reduzierenden Wirkung der Jodwasserstoffsäure unter Druck bei höheren Temperaturen wichtige, zur Aufklärung der Konstitution vieler Stoffe führende Umsetzungen erreicht. Man kann hiermit in weitgehendem Maße Sauerstoff aus seinen Bindungen an Kohlenstoff verdrängen und durch Wasserstoff, auch durch Jod selbst, ersetzen, sowie Wasserstoff an ungesättigte Bindungen anlagern: hydrieren.

Die leichte Zersetzlichkeit und Oxydierbarkeit der Jodwasserstoffsäure im Vergleich mit den anderen Halogenwasserstoffsäuren steht im Zusammenhang mit den Bildungswärmen in wässriger Lösung. Die Differenz zwischen den Bildungswärmen des Wassers und der verdünnt wässrigen Lösungen dieser Säuren beträgt:



Danach bleibt die Bildungswärme des Jodwasserstoffs am weitesten hinter der des Wassers zurück.

Die Salze der Jodwasserstoffsäure, die Jodide, unterscheiden sich von den Chloriden und Bromiden vielfach in der Löslichkeit, und zwar in dem Sinne, daß schwer löslichen Chloriden und Bromiden noch schwerer lösliche Jodide entsprechen, wie z. B. Jodsilber, Jodblei, Quecksilberjodid, während die Jodide der Alkali- und Erdalkalimetalle viel leichter löslich sind als die gut löslichen Chloride und Bromide. Auch

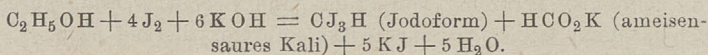


bringt das Jod in seinen Bindungen an Schwermetalle ausgeprägte Vertiefung der Farbe hervor, wie das gelbe  $\text{AgJ}$ , das glänzend goldgelbe  $\text{PbJ}_2$  und das leuchtend rote  $\text{HgJ}_2$  beweisen.

### Jodsauerstoffsäuren.

Während die Sauerstoffsäuren von Chlor und Brom nicht direkt aus den Elementen, sondern nur mittelst der Energie von gleichzeitig erfolgender Chlorid- bzw. Bromidbildung entstehen, läßt sich das Jod unmittelbar oxydieren.

Unterjodige Säure,  $\text{JOH}$ , bildet sich zwar bei der Einwirkung kalter Alkalilaugen auf Jod infolge der Hydrolyse des Jodmoleküls und gibt sich durch die gelbe Farbe sowie einen an Safran erinnernden Geruch zu erkennen, ist aber eine jedenfalls außerordentlich schwache Säure, deren Alkalisalze selbst in stark alkalischer Lösung fast vollkommen hydrolysiert sind. Wahrscheinlich ist  $\text{JOH}$  eher von basischem als von saurem Charakter. Eine wichtige Rolle dürfte dieses niederste Oxyd bei der Bildung von Jodoform aus Jod (am besten frisch gefälltem), Alkohol und Alkali oder Alkalicarbonat spielen:

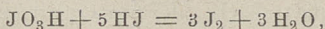


Auch die stark bleichende Wirkung auf Farbstoffe, wie Indigo, die Entwicklung von Sauerstoff aus Wasserstoffperoxyd, von Stickstoff aus Harnstoff beim Zusatz von Jod zu verdünnten Alkalilösungen erweisen die Existenz eines im Vergleich mit unterchloriger und unterbromiger Säure sogar noch stärker oxydierend wirkenden niederen Jodoxyds. Aber dieses geht schon bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Minuten und beim Erhitzen augenblicklich in jodsaure Salze, Jodate, über.

Die Jodsäure,  $\text{JO}_3\text{H}$ , oder wohl richtiger  $\text{J}_2\text{O}_6\text{H}_2$ , stellt man am besten dar durch Erwärmen von 1 Tl. Jod mit 10 Tln. Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) in einem Rundkolben auf dem Wasserbad, Eindampfen zur Trockne, Lösen in wenig Wasser, abermaliges Eindampfen und Vertreiben der letzten Reste Salpetersäure bei  $200^\circ$ . Dann wird in möglichst wenig warmem Wasser gelöst und die sirupdicke Flüssigkeit abgekühlt. Die Jodsäure kristallisiert in farblosen, durchsichtigen rhombischen Kristallen, schmeckt stark sauer und herb, zerfließt an feuchter Luft, bildet neutrale und auch saure Salze, z. B.  $\text{J}_2\text{O}_6\text{HK}$ , ist isomorph mit mehreren organischen zweibasischen Säuren, wie Bernsteinsäure, Itakonsäure, und ist nach A. Rosenheim als zweibasische Säure,  $\text{J}_2\text{O}_6\text{H}_2$ , zu formulieren.

Die Salze mit den Alkalien oder Erdalkalien wie mit Baryum kann man auch durch Lösen von Jod in den warmen Laugen darstellen, doch geht hierbei der größte Teil des Jods in Jodid über (s. bei Chlorat).

Mit Jodwasserstoff liefert die Jodsäure quantitativ freies Jod:



weshalb die Lösung von Jod in Alkalilaugen, nämlich das Gemisch von Jodat und Jodid, beim Ansäuern alles Jod in freier Form wieder abscheidet. Mischt man in Lösung reines neutrales Jodat mit der dieser Gleichung entsprechenden Menge von reinem neutralen Jodid, so kann man hiermit stärkere Säuren quantitativ bestimmen, indem jedes Säureäquivalent genau 1 Äquivalent Jod frei macht, das man mit Thiosulfatlösung maßanalytisch bestimmt.

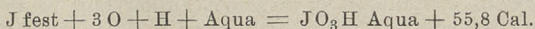
Starke Salzsäure wird gleichfalls von der Jodsäure oxydiert, wobei Chlor entweicht und Chlorjod,  $\text{JCl}_3$ , hinterbleibt.

Im Gegensatz zur Chlorsäure und Bromsäure läßt sich die Jodsäure durch Erwärmen auf 180 bis  $200^\circ$  in ein beständiges Anhydrid,  $\text{J}_2\text{O}_5$ , überführen.

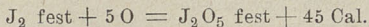


Dieses bildet weiße Kristallschuppen, die bei  $300^{\circ}$  unter teilweisem Zerfall in Jod und Sauerstoff schmelzen, ohne zu verpuffen. Unterbricht man die Wärmezufuhr, so hört der Zerfall sogleich auf, erhitzt man längere Zeit, so wird er vollständig. Mit Wasser bildet sich wieder die Jodsäure.

Das Verhalten der Jodsäure beim Erhitzen erklärt sich aus ihrer ausgeprägt exothermen Natur, d. h. sie entsteht aus den Komponenten unter Wärmeaustritt:



Auch das Jodpentoxyd, das Anhydrid der Jodsäure, entsteht aus den Bestandteilen unter Wärmeentwicklung:



Jodijodat,  $\text{J}_4\text{O}_{10}$ , entsteht aus Jod und Ozon als amorphes gelblich-weißes Pulver (Fichter), das an feuchter Luft Wasser anzieht, Jod abgibt und auch trocken oberhalb  $75^{\circ}$  Jod austreten läßt. Die Struktur ist im Sinne eines Salzes der Jodsäure mit dem basischen Jodtrihydroxyd,  $\text{J}(\text{OH})_3$ , zu deuten, entsprechend der Formel  $\text{J} = (\text{JO}_3)_3$ .

Mit konzentrierter Schwefelsäure entstehen die gelben Jodisulfate, wie  $\text{J}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $(\text{JO})_2\text{SO}_4$ ; desgleichen existiert ein Jodiperchlorat,  $\text{J}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Fr. Fichter).

Auch ein Jodacetat,  $\text{J}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ , konnte von Kappeler dargestellt werden durch Einwirkung von  $\text{Cl}_2\text{O}$  auf Jod in Eisessiglösung.

Zu diesen Jodisalzen ist auch das Jodtrichlorid,  $\text{JCl}_3$ , zu rechnen, das aus Jod im Chlorstrom bei gelinder Wärme in Gestalt von pomeranzen-gelben Nadeln (Schmelzp.  $25^{\circ}$ ) entsteht, sehr flüchtig ist, durchdringend stechend riecht und mit Wasser wahrscheinlich in ein Hydrolysen-gleichgewicht eintritt. Die gelbe wässrige Lösung ist ein äußerst wirksames Antiseptikum, das noch in 1000facher Verdünnung die Keime von Bakterien schnell tötet. Mit Chlorkalium und auch mit anderen Chloriden tritt es zu intensiv gelben kristallisierten Verbindungen, wie  $\text{KCl} \cdot \text{JCl}_3$  zusammen. Dieses Chlorsalz stellt man am einfachsten dar aus jodsaurem Kalium und rauchender Salzsäure unter schnellem Abkühlen, sobald die lebhafte Chlor-entwicklung begonnen hat. Schüttelt man dieses Salz mit Äther, so löst dieser das gelbe Jodtrichlorid und farbloses Chlorkalium bleibt zurück.

Das Jodtrichlorid dient in der organischen Chemie als wirksamster Chlorüberträger, indem es Chlor abgibt und durch eingeleitetes Chlor immer wieder ergänzt wird.

Auf der Bildung von Jodtrichlorid und seinem Übergang in Jodsäure beruht die Erscheinung, daß aus den Lösungen von Jodiden durch Zugabe von Chlorwasser zunächst zwar Jod frei wird, dieses aber bei überschüssigem Chlorwasser unter Entfärbung wieder gelöst wird.

Leitet man über trockenes Jod nur so lange Chlorgas, bis das Jod völlig flüssig geworden ist, so entsteht das Jodmonochlorid,  $\text{JCl}$ , das in rubin-roten Kristallen vom Schmelzp.  $27^{\circ}$  erhalten werden kann und wahrscheinlich in zwei Kristallmodifikationen existiert.

Die basischen Eigenschaften von  $\text{JOH}$  und  $\text{J}(\text{OH})_3$ , wie wir sie soeben aus der Existenz einiger, allerdings ziemlich unbeständiger Salze erkannt haben, können durch teilweise Bindung des Jods an Phenylgruppen so weit gesteigert werden, daß im Diphenyljodoniumhydroxyd,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{JOH}$ , eine stark alkalisch reagierende Base zustande kommt, deren Salze ganz auffallend an die entsprechenden Thalliumsalze erinnern. Selbst die grüne Flammenfärbung teilen diese Salze des „synthetischen“ Thalliums mit denen des elementaren Metalls (V. Meyer).

Überjodsäure,  $\text{JO}_6\text{H}_5$ , kann durch elektrolytische Oxydation der Jodsäure dargestellt werden (Erich Müller) oder in Form ihrer Salze aus den Jodaten mittels Hypochlorit:



Man löst 13 g Jod in einer 10proz. Lösung von 60 g Natriumhydroxyd, erhitzt zum Sieden und leitet so lange einen lebhaften Chlorstrom in die Flüssigkeit, bis keine Zunahme des ausfallenden Niederschlages von  $\text{JO}_6\text{H}_3\text{Na}_2$  mehr stattfindet. Aus diesem sauren Natriumsalz wird nach dem Absaugen und Waschen mit kaltem Wasser das schwarze Silbersalz,  $\text{JO}_5\text{Ag}_3$ , gefällt, dieses unter Wasser mit Chlor zersetzt und das Filtrat konzentriert. Die freie Säure  $\text{JO}_6\text{H}_5$  kristallisiert in farblosen, an der Luft zerfließlichen Prismen, die bei  $130^\circ$  unter teilweisem Übergang in  $\text{J}_2\text{O}_5$  schmelzen. Bei gewöhnlicher Temperatur wie auch beim Kochen der wässerigen Lösung ist diese Säure beständig; doch wirkt sie auf Salzsäure, Schwefelwasserstoff, nicht auf schweflige Säure, oxydierend.

Außer den erwähnten Salzen bildet sie infolge ihrer wechselnden Basizität eine große Reihe von sauren und neutralen Verbindungen mit den Alkalien und alkalischen Erden, sowie namentlich auch mit Silberoxyd.

In der Überjodsäure wirkt das Jod als siebenwertiges Element, in der Jodsäure fünfwertig. Die Stufe ist einwandfrei nachgewiesen durch die Darstellung von Jodpentafluorid,  $\text{JF}_5$ , das aus den Elementen unter Feuererscheinung entsteht: farblose, schwere, sehr flüchtige Flüssigkeit vom Schmelzp.  $-8^\circ$  und dem Siedep.  $+97^\circ$ . Raucht an der Luft und zerfällt mit Wasser in Jodsäure und Fluorwasserstoffsäure (Moissan).

### Jodstickstoff.

Unter dieser Bezeichnung faßt man die aus freiem Ammoniak und Jod entstehenden schwarzen Verbindungen zusammen, die, wie der Chlorstickstoff, stark endothermer Natur sind und unter Explosion zerfallen.

Aus einer mit Jod gesättigten Jodkaliumlösung wie auch aus Jodtinktur scheidet Ammoniakwasser eine braunschwarze Fällung ab von der Zusammensetzung  $\text{NHJ}_2$  oder bei größerem Ammoniaküberschuß  $\text{N}_2\text{J}_3\text{H}_3$ , die beim Behandeln mit konzentriertem Ammoniakwasser mehr und mehr in den reinen Jodstickstoff,  $\text{NJ}_3$ , übergeht. Diesen erhält man auch durch Behandeln von gepulvertem Jod mit konzentriertem kaltem Ammoniakwasser. Er explodiert häufig schon im feuchten Zustande, sobald das überschüssige Ammoniak abgedunstet oder mit Wasser gewaschen ist. Sicher erfolgt die Explosion beim Zutropfen von Salzsäure.

Mit wasserfreiem Ammoniak verbindet sich das Jod bei  $-60^\circ$  zu Polyjodiden vom Typus  $(\text{NH}_3)_n\text{J}_3\text{NH}_4$ , die allmählich das Ammoniak abgeben unter Hinterlassung von Jod und Jodammonium.

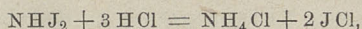
Zum Vorlesungsversuch fällt man Jodtinktur mit überschüssiger, starker, wässriger Ammoniaklösung, sammelt den dunklen Niederschlag auf einem Faltenfilter, wäscht mit verdünntem Ammoniakwasser, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther. Das noch ätherfeuchte Filter mit dem Niederschlag zerteilt man schnell in kleinere Anteile und läßt diese auf Papier oder einem Holzbrett trocknen. Berührt man einen Teil mit einer Federfahne, so explodiert der Jodstickstoff mit lautem Knall unter Ausstoßen violetter Joddämpfe, wobei aber seltsamerweise nichtexplodierte Teilchen<sup>1)</sup> fortgeschleudert werden, die später zu kleineren Teillexplosionen Veranlassung geben, wo immer ein solches Teilchen berührt wird. Durch Schallwellen kann die Explosion nicht ausgelöst werden, sofern diese nicht so stark sind, daß sie durch den mechanischen Stoß wirken können (E. Beckmann).

Unter kaltem Wasser zersetzt sich der Jodstickstoff langsam, unter warmem Wasser schnell in Stickstoff, freies Jod, Ammoniumjodid und -jodat.

<sup>1)</sup> Dies ist ein besonders charakteristischer Fall für die auch sonst bisweilen beobachtete Erscheinung, daß eine Substanz ihre eigene Explosion nur unvollständig fortpflanzt.



Verdünnte Salzsäure spaltet in Salmiak und Chlorjod:



Schwefelwasserstoff reduziert zu Jodammonium.

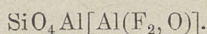
Jodazid,  $\text{N}_3\text{J}$ , ist ein äußerst explosiver hellgelber Körper, der aus Silberazid,  $\text{N}_3\text{Ag}$ , beim Schütteln mit ätherischer Jodlösung entsteht.

**Fluor**, Zeichen **F**, Atomgewicht 19,0,

Wertigkeit 1.

Schmelzpunkt  $-233^\circ$ , Siedepunkt  $-187^\circ$ , Gasdichte 38,0 (Wasserstoff = 2). Spezifisches Gewicht des flüssigen Fluors 1,14 bei  $-200^\circ$ .

**Vorkommen.** Das Hauptmineral ist der Flußspat,  $\text{CaF}_2$ , dessen Name davon herrührt, weil er bei metallurgischen Prozessen als Flußmittel dient, daher auch die Bezeichnung Fluor von fluere = fließen; ferner der Kryolith,  $\text{AlF}_6\text{Na}_3$  (Eisstein), von Ivigtut in Grönland, der öfters fluorhaltige Apatit,  $\text{Ca}_5(\text{Cl}, \text{F})(\text{PO}_4)_3$ , und der Topas,



Aus dem stets kleine Mengen Fluor (vom Apatit herrührend) enthaltenden Boden nehmen die Pflanzen dieses Element auf, so daß z. B. die Blätter der Birke gegen 0,1 Proz. F in der Asche aufweisen; bei den Getreidearten und Gräsern ist der Fluorgehalt mindestens ebenso groß. Mit der Pflanzennahrung gelangt das Fluor in den tierischen Organismus und bildet im Zahnschmelz wohl in apatitähnlicher Bindung einen nicht unwesentlichen härtenden Bestandteil, wahrscheinlich auch in den Knochen. Die Zähne fleischfressender Tiere, wie z. B. der Hunde, enthalten gegen 0,3 Proz. Fluor.

Freies Fluor kommt vielleicht in einigen Varietäten des Flußspats, zumal von Wölsendorf, vor, infolge der Spaltung von Calciumfluorid durch die radioaktive Wirkung der begleitenden Uransalze.

Die **Darstellung** dieses Halogens gelingt nicht in der Weise wie bei Chlor, Brom oder Jod, weil das Fluor den Wasserstoff mit solcher Energie bindet, daß kein Oxydationsmittel den Fluorwasserstoff zu oxydieren vermag und bei der Elektrolyse wässriger Flußsäure das an der Anode entladene Fluorion sogleich Wasser zersetzt unter Rückbildung von Fluorwasserstoff und Abspaltung von ozonreichem Sauerstoff.

Erst im Jahre 1886 fand Moissan den einzig gangbaren Weg, um zum freien Fluor zu gelangen, indem er in einem kupfernen U-Rohr von etwa 300 ccm Inhalt eine Lösung von 60 g saurem Kaliumfluorid,  $\text{KHF}_2$ , in 200 ccm wasserfreier Flußsäure an Platiniridiumelektroden elektrolysierte. Als Verschlüsse dienten Stöpsel aus Flußspat. Während der Elektrolyse wurde der ganze Apparat mit Chlormethyl oder Kohlen-säureschnee und Alkohol auf  $-23^\circ$  gehalten. Bei 50 Volt Spannung lieferten 15 Amp. in der Stunde ungefähr 5 Liter Fluorgas. Ruff und Geisel haben dieses Verfahren in Einzelheiten näher ausgearbeitet.



Das Fluor ist ein schwach gelbgrünes Gas von stechendem Geruch; es besteht trotz der von Moissan etwas zu niedrig gefundenen Dichte wie die anderen Halogene aus doppelatomigen Molekülen  $F_2$ .

Fluor ist ein äußerst reaktionsfähiges Element, das auf Wasserstoff auch in der Kälte und im Dunkeln sofort einwirkt und darin mit blauer, rotgesäumter, sehr heißer Flamme verbrennt. Auch flüssiges Fluor verbrennt bei  $-210^\circ$  sofort im Wasserstoff und festes Fluor gibt mit flüssigem Wasserstoff noch bei  $-253^\circ$  eine heftige Explosion. Aus Chlorwasserstoff verdrängt Fluor das Chlor mit größter Heftigkeit.

Mit Chlor erfolgt keine Reaktion, Brom und Jod verbrennen zu  $BrF_3$  bzw.  $JF_5$ , Schwefel mit matter Flamme zu dem äußerst stabilen, kaum reaktionsfähigen  $SF_6$ . Roter und farbloser Phosphor, Arsen und Antimon verbrennen sofort zu  $PF_5$ ,  $AsF_3$ ,  $SbF_3$ .

Ganz besonders auffallend ist die bei keinem anderen Element sich wiederfindende Einwirkung auf Kohlenstoff in Form von Holzkohle oder gereinigtem Kienruß bei gewöhnlicher Temperatur. Es bildet sich unter Wärmeentwicklung und Erglühen hauptsächlich Fluorkohlenstoff,  $CF_4$ . Graphit wird erst bei Rotglut, Diamant nicht angegriffen. Organische Stoffe, zumal Kohlenwasserstoffverbindungen, werden vom Fluor direkt zerstört, ohne daß man Additions- oder Substitutionsprodukte fassen könnte, weil die Wärmeentwicklung hierfür zu groß ist. Es entstehen nur Fluorwasserstoff und Fluorkohlenstoff.

Silicium liefert unter Funkensprühen  $SiF_4$ , wobei die Temperatur über  $1200^\circ$  ansteigt, Bor verbindet sich äußerst heftig zu  $BF_3$ . Die Alkalimetalle sowie Calcium verbrennen sofort im Fluorgas, während die meisten anderen Metalle infolge einer zunächst auftretenden Umhüllung mit Fluoriden langsamer angegriffen werden. Von den Edelmetallen sind Gold, Palladium, Iridium bei gewöhnlicher Temperatur beständig gegen Fluorgas, bei Dunkelrotglut bilden sie gleichfalls Fluoride. Auch Platin bleibt nur bis zu  $100^\circ$  vollkommen widerstandsfähig, bei 500 bis  $600^\circ$  wird lebhaft  $PtF_4$  gebildet.

Kupfer und Silber überziehen sich mit einer dünnen Schicht von Fluorür, die bei Temperaturen unterhalb Rotglut die Metalle vor weiterem Angriff schützt. Aus diesem Grunde eignet sich Kupfer für den zur Darstellung dienenden Apparat. Zum Aufbewahren dienen Geräte aus Platin oder bei völlig trockenem Fluor auch Glas, das bis zu  $100^\circ$  nicht angegriffen wird.

Infolge seiner extrem elektronegativen Natur bildet das Fluor keine Sauerstoffverbindungen, wenigstens keine von der Art der anderen Halogene.

Aus Wasser wird ein Gemisch von Sauerstoff mit Ozon entwickelt und es hinterbleibt lediglich Fluorwasserstoffsäure. Die Metalloxyde geben Metallfluoride und gleichfalls freien Sauerstoff. Auch die geschmolzenen Ätzalkalien liefern in ziemlich träger Reaktion nur Alkalifluoride und Sauerstoff. Die wässerigen Lösungen von Ätzkali und Ätznatron geben zudem Wasserstoffperoxyd. Möglicherweise verbindet sich aber das Fluor mit dem Ozon; denn Gallo beobachtete, daß trockenes Fluor und Sauerstoff im Ozonisator bald nach Einschalten des Stromes mit Feuererscheinung explodieren.

In manchen Säuren kann, wie Weinland nachgewiesen hat, das Fluor an Stelle des Sauerstoffs treten unter weitgehender Erhaltung



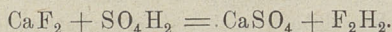
des Charakters, so z. B. in den Fluorjodaten  $\text{JO}_2\text{F}_2\text{Me}$ ,  $\text{JF}_3(\text{OH})_2$ , in den Niobaten, Tantalaten usw., woraus zu schließen ist, daß Sauerstoff und Fluor einander zu ähnlich sind, als daß sie in einen elektrisch polaren Gegensatz zueinander treten könnten, der allem Anschein nach erforderlich ist, um gegenseitige Bindung herbeizuführen.

Mit anderen Worten: das Fluor ist nicht fähig, als elektropositiver Bestandteil zu fungieren, während Chlor dies unter dem Einfluß der Chloridbildung dem Sauerstoff gegenüber vermag (vgl. unterchlorige Säure im vorhergehenden).

### Fluorwasserstoff, $\text{H}_2\text{F}_2$ ,

Schmelzpunkt  $-92,3^\circ$ , Siedepunkt  $+19,4^\circ$ , spezifisches Gewicht des flüssigen Fluorwasserstoffs bei  $13,6^\circ = 0,99$ . Dampfdichte bei  $26^\circ = 51,6$ , bei  $32^\circ = 40,1$ , bei  $43^\circ = 26,5$ , bei  $88^\circ = 20,8$  (Wasserstoff = 2).

Zur Darstellung erwärmt man Flußspat mit konzentrierter Schwefelsäure in Retorten aus Platin oder Blei und kühlt die Völage aus gleichem Metall oder paraffiniertem Glas mit Eis und Kochsalz:



Völlig rein stellt man nach Moissan den Fluorwasserstoff aus saurem Natrium- oder Kaliumfluorid durch Erhitzen in Platingefäßen dar:  $2\text{KHF}_2 = \text{K}_2\text{F}_2 + \text{H}_2\text{F}_2$ .

Der wasserfreie Fluorwasserstoff raucht an der Luft und ist sehr hygroskopisch, die Dämpfe, wie namentlich auch die Flüssigkeit wirken überaus stark ätzend auf die Haut und rufen schmerzhaftige Geschwüre hervor. Auch die wässrige Lösung darf nicht mit der bloßen Haut in Berührung kommen. Besonders schlimm sind die Wirkungen, wenn die Säure unter dem Fingernagel eindringt, wo sie bald eiternde Entzündung veranlaßt. Deshalb muß man die Hände mit Gummihandschuhen schützen, wenn man mit größeren Mengen Flußsäure zu arbeiten hat.

Obwohl das Fluor unter den Halogenen das niederste Atomgewicht hat, ist doch der Fluorwasserstoff im Gegensatz zu Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff bei Zimmertemperatur flüssig. Der auffallend hohe Siedepunkt steht im Zusammenhange mit dem Molekularzustand; denn wie die oben mitgeteilten Dampfdichten erkennen lassen, ist der Fluorwasserstoff noch bei  $+40^\circ$  bimolekular, entsprechend der Formel  $\text{H}_2\text{F}_2$ , und wird erst bei  $+80^\circ$  einfach molekular, wie die anderen Halogenwasserstoffverbindungen schon bei Temperaturen weit unter  $0^\circ$  dies sind. Diese Assoziation zu größeren Molekülkomplexen charakterisiert das ganze Verhalten dieser Säure wie ihrer Salze, der Fluoride.

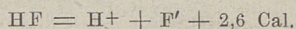
Mit Wasser ist der Fluorwasserstoff zwischen  $0^\circ$  und  $+19,4^\circ$  in allen Verhältnissen mischbar; die konzentrierten Lösungen rauchen an der Luft unter Abgabe von Fluorwasserstoff. Die käufliche Flußsäure enthält meist 40 Proz. Fluorwasserstoff bei einem spez. Gew. von 1,130, 30 proz. Säure zeigt spez. Gew. = 1,104, 50 proz. Säure = 1,157. Bei der Auflösung von 1 Mol HF-Gas in viel Wasser werden bei  $25^\circ$  11,8 Cal. entwickelt.



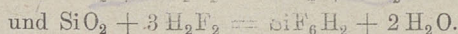
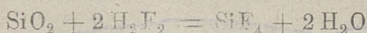
Wie der Vergleich der Leitfähigkeitswerte der Flußsäure mit denen der Salzsäure lehrt, ist erstere eine nur mäßig ionisierte Säure, ihrer Wirkung auf Basen nach zu schließen steht sie an Stärke der Zitronensäure am nächsten.

In verdünnter Lösung überwiegen die einfachen Moleküle FH, in konzentrierter sind erhebliche Mengen der Doppelmoleküle  $F_2H_2$  anzunehmen.

Sehr auffallend ist die im Vergleich zu anderen Säuren sehr große Neutralisationswärme, nämlich 16,4 Cal. für 1 g Äquivalent, während Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure und andere starke Säuren gegenüber starken Basen stets annähernd denselben, aber niedrigeren Wert von 13,4 Cal. ergeben. Man schließt daraus, daß die Spaltung der Flußsäure in ihre Ionen Wärme entwickelt:



Die wichtigste Eigenschaft von Fluorwasserstoff und von Flußsäure ist die Fähigkeit, Glas zu ätzen, indem die Kieselsäure des Glases in Siliciumfluorid und in Kieselflußsäure bzw. deren Salze übergeht:



Um diese bei Kieselsäure noch näher zu besprechende Wirkung zu verwerten, überzieht man Glas mit Paraffin oder Wachs und ritzt hierin die Zeichnungen, so daß diese Stellen der Glasoberfläche freigelegt werden. Setzt man darauf das Glas den Dämpfen der Flußsäure oder auch eines Gemisches von Flußspat und Schwefelsäure aus, so werden die bloßgelegten Stellen geätzt und nach dem Ablösen des Überzuges erscheint die Zeichnung auf dem sonst blanken Glase matt, wenn gasförmiger Fluorwasserstoff eingewirkt hatte, während wässrige Flußsäure durchsichtige Ätzungen hervorbringt. Durch Zugabe von Fluorammon lassen sich Abstufungen im Durchsichtigkeitsgrade bewirken. Die Glasätzung mit Fluorwasserstoff war in Nürnberg schon Ende des 18. Jahrhunderts bekannt.

Die Glasätzintinten enthalten als wirksamen Stoff Flußsäure oder Fluorammonium,  $NH_4HF_2$ . In der Mineralanalyse gebraucht man die Flußsäure oder das Fluorammonium zum Aufschließen von Silikaten, indem man auf diese nach möglichst feinem Pulvern die Flußsäure wirken läßt, abdampft und schließlich mit Schwefelsäure abraucht, wobei die basischen Bestandteile als Sulfate zurückbleiben, während die Kieselsäure als Fluorid,  $SiF_4$ , entweicht.

Zum Aufbewahren und Hantieren mit Flußsäure gebraucht man Gefäße und Geräte aus Platin, Guttapercha oder am billigsten solche aus Hartparaffin.

Zink und Eisen lösen sich in wässriger Flußsäure leicht auf, Kupfer und Silber werden nur langsam, Blei wird fast gar nicht angegriffen.

Gegenüber den meisten basenbildenden Metalloxyden sowie gegenüber allen sauren Metalloxyden und sehr vielen Nichtmetalloxyden zeigt die Flußsäure ein ausgeprägtes Bestreben zur Bildung von sauren Salzen oder von Säuren, die an Stelle von Sauerstoff Fluor enthalten. Zu den letzteren gehören außer der Kieselflußsäure,  $SiF_6H_2$ , die Borfluorwasser-



stoffsäure,  $\text{BF}_4\text{H}$ , die Fluorotitansäure,  $\text{TiF}_6\text{H}_2$ , ferner  $\text{ZrF}_6\text{H}_2$ ,  $\text{SnF}_6\text{H}_2$ ,  $\text{MnF}_6\text{H}_2$ ,  $\text{VOF}_5\text{H}_2$ ,  $\text{NbOF}_5\text{H}_2$ ,  $\text{TaF}_7\text{H}_2$ ,  $\text{WO}_2\text{F}_4\text{H}_2$ ,  $\text{MoO}_2\text{F}_4\text{H}_2$ . Von basischen Schwermetalloxyden leiten sich ab die Fluorodoppelsalze,  $\text{CuF}_4\text{Me}_2$ ,  $\text{CoF}_4\text{Me}_2$ ,  $\text{NiF}_4\text{Me}_2$ ,  $\text{AlF}_6\text{Me}_3$ ,  $\text{FeF}_6\text{Me}_3$ ,  $\text{PbF}_8\text{Me}_4$ , unter denen namentlich die dem Kryolith,  $\text{AlF}_6\text{Na}_3$ , entsprechende Eisenverbindung  $\text{FeF}_6\text{Na}_3$  Interesse bietet, weil man mittels dieser unlöslichen Fällung die Fluoralkalien in neutraler Lösung quantitativ bestimmen kann nach dem zur vollständigen Fällung erforderlichen Verbrauch an einer Ferrisalzlösung von bekanntem Gehalt. Sobald Ferrisalz im geringsten Überschuß zugesetzt worden ist, erkennt man dies an der Rotfärbung mit Rhodanammon (A. Greeff).

Während Chlor-, Brom- oder Jodcalcium in Wasser sehr leicht löslich und an der Luft zerfließlich sind, ist Fluorcalcium in Wasser unlöslich. Setzt man zu wässriger Flußsäure oder ihren gelösten Alkalisalzen Chlorcalciumlösung, so entsteht beim Abstumpfen der freien Säure mit Laugen ein voluminöser gequollener Niederschlag von Fluorcalcium, der beim Abdampfen unter Ammoniakzusatz pulverig wird und danach in verdünnter Essigsäure sich nicht löst. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit essigsaurer Ammonacetatlösung und Trocknen kann das Fluorcalcium gewogen werden.

Noch auffälliger zeigt sich der Unterschied der Flußsäure von den anderen Halogenwasserstoffsäuren gegenüber Silbernitratlösung. Während hiermit die unlöslichen Niederschläge von Chlor-, Brom- oder Jodsilber entstehen, ist Fluorsilber so leicht löslich, daß es an feuchter Luft zerfließt.

Dieses ganz absonderliche Verhalten der Flußsäure beruht auf ihrer Neigung, Doppelmoleküle sowie dementsprechend meist saure Salze zu bilden. So entstehen bei vollkommener Neutralisation von Alkalilaugen nicht die den Chloriden, Bromiden oder Jodiden analogen Salze der Flußsäure, sondern die Hydrofluoride  $\text{KHF}_2$ ,  $\text{NaHF}_2$ , die erst mit überschüssigem Alkali oder beim Schmelzen in die normalen Fluoride  $\text{KF}$  bzw.  $\text{NaF}$  übergehen. Dampft man eine mit Ammoniak übersättigte Flußsäurelösung zur Trockne ein, so erhält man das Ammoniumhydrofluorid,  $(\text{NH}_4)\text{HF}_2$ , das als saures Fluorammonium an Stelle der freien Säure zum Aufschließen von Silikaten zu meist Verwendung findet.

Elektrolysiert man wässrige Fluorammionlösungen, so bildet sich an der Anode ein sehr explosives Öl, das wahrscheinlich aus Fluorstickstoff besteht.

Die **Verwendung** der Fluorverbindungen beschränkt sich nicht auf die oben schon erwähnte Ätzung und Zersetzung von Silikaten und die damit zusammenhängende Entkieselung des spanischen Rohres oder anderer Rohrarten für weiche Rohrgeflechte, sondern man macht neuerdings vielfach Gebrauch von den stark antiseptischen Wirkungen der Fluoride in der Spiritusbrennerei. Die Säure bzw. ihr saures Natrium-



salz hemmt nämlich die Entwicklung von Spaltpilzen und wilden Heferassen, ohne bei richtiger Dosierung die normalen Hefezellen wesentlich zu schädigen; diese gewöhnen sich an geringe Mengen von Fluoriden und liefern dann einen reineren Alkohol, der weniger Fuselöle enthält als der in Abwesenheit von Fluoriden erzeugte. Auch in der Maische kann man durch Zusatz von 5 g 30 proz. Flußsäure auf 1 hl die Milchsäure- und Buttersäuregärung unterdrücken.

Natriumfluorid und Zinkfluorid haben sich als starke Antiseptika gegen holzerstörende Pilze erwiesen und sind in ihrer Wirkung für die Konservierung von Hölzern dem Kupfervitriol und dem Chlorzink wesentlich überlegen.

Die bei Silicium näher zu besprechende Kieselfluorwasserstoffsäure,  $\text{SiF}_6\text{H}_2$ , wird gebraucht, um aus Kalium- oder Baryumperchlorat die Überchlorsäure und aus Baryumperoxyd das Wasserstoffperoxyd frei zu machen. Auch dient eine 1- bis 2 proz. Lösung unter dem Namen Montanin als Schutz von Tapeten gegen Pilzwucherungen sowie zur Bereitung von Dextrin aus Stärke unter gleichzeitiger Sterilisierung gegen Schimmelpilze.

Natürlicher und künstlicher Kryolith,  $\text{AlF}_6\text{Na}_3$ , dient als Elektrolyt in der Aluminiumfabrikation.

**Phosphor**, Zeichen **P**, Atomgewicht 31,04 (Sauerstoff = 16),

Wertigkeit 3 und 5,

Schmelzpunkt der farblosen Form  $44,5^0$ , Siedepunkt  $290^0$ . Spezifisches Gewicht = 1,83 für den farblosen, 2,34 für den kristallisierten roten Phosphor.

**Vorkommen.** Das ursprüngliche phosphorhaltige Mineral ist der Apatit,  $\text{Ca}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$  bzw.  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ , von hexagonal-pyramidal hemiedrischer Kristallform und der Härte 4,5 bis 5, der sich in fast allen kristallinen Urgesteinen, wie Gneis und insbesondere Granit, einstellt, bisweilen Gänge bildend, wie in Norwegen bei Christiania, aber auch in metamorphen Kalken sowie auf Zinnerzgängen sich vorfindet. Die Verwitterung dieser Gesteine läßt das Phosphat in den Wald- und Ackerboden gelangen. Wohl sekundär durch Zersetzung von Apatit oder aus tierischen Exkrementen ist der dichte, feinfaserige bis erdige Phosphorit entstanden.

Die Fundorte von Phosphaten erstrecken sich über die ganze Erde; besonders bevorzugt sind Nordamerika, Nordafrika und eine Anzahl kleinerer Inseln in Westindien und im Stillen Ozean. Auch Europa besitzt eine große Anzahl von Phosphatlagerstätten, doch sind diese von keinem wesentlichen Einfluß auf den Weltmarkt.

In Deutschland findet sich Phosphorit besonders im Lahntal in Klüften von devonischen Kalken. Im nördlichen Vorlande des Harzes, bei Harzburg, kommen Phosphatknollen vor mit 28 Proz. phosphorsauren Kalk in Ablagerungen der Kreideformation. Die Phosphoritknollen des Helmstedter Lagers mit etwa 35 Proz. Calciumphosphat stammen aus dem



Tertiär. Auch am Südufer der Ostsee zieht sich eine Zone phosphorit-haltender jüngerer Formationen hin.

Reiche Phosphoritlager fanden sich in der spanischen Provinz Estremadura, die aber jetzt schon stark erschöpft sind.

Einen ganz bedeutenden Vorrat an hochwertigem Calciumphosphat besitzen manche Inseln des Indischen Ozeans und der Südsee. Diese Inselphosphate sind meist recht jungen, höchstens tertiären Alters, oft auch neuzeitlich. Sie stammen, wie vielleicht alle Phosphoritlager jüngerer Datums, aus tierischen Exkrementen, zumal denen der das Meer bewohnenden Vögel. Diese scheiden als Eiweißabbauprodukt harnsaure Salze ab, gemengt mit den Skeletteilen der Fische, die überwiegend aus Calciumphosphat bestehen. Dieses Gemisch: der Guano, ist als Stickstoff- und Phosphordünger schon seit längerer Zeit bekannt.

Der Übergang der neuzeitlichen Guanolager zu den phosphatisierten Guanos und eigentlichen Inselphosphaten ist dadurch charakterisiert, daß mit der Abnahme der organischen Substanz und damit auch des Stickstoffgehaltes eine Anreicherung des Phosphates stattgefunden hat. Dieser Vorgang ist eine Folge der Verwitterung bzw. Verwesung, durch welche die organischen Stoffe zu Kohlensäure und Ammoniak zersetzt werden, während das Calciumphosphat zurückbleibt.

Die ergiebigsten Phosphoritlager sind die von Florida, aus der Tertiärzeit stammend. Diese zu größeren Blöcken zertrümmerten Phosphate enthalten 77 bis 82 Proz. phosphorsauren Kalk und sind somit dem Gehalte nach wohl die besten bekannten Vorkommnisse.

Für Deutschland bilden außer den natürlich vorkommenden Phosphaten die Nebenprodukte der Eisenindustrie eine wichtige Quelle zur Gewinnung von hochwertigem, vierbasisch phosphorsaurem Calcium,  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ , nämlich der Thomasschlacke. Wo immer phosphathaltige Eisenerze im Hochofen verarbeitet werden, geht der gesamte Phosphor in das Roheisen über und erscheint bei dem zu Stahl oder Schmiedeeisen führenden Bessemer-Thomasprozeß in der Thomasschlacke,  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ , wieder. Neuerdings werden sogar absichtlich der Beschickung des Hochofens direkt nicht verwertbare geringwertige Phosphate zugesetzt, um den Phosphor in Gestalt von Thomasschlacke anzureichern.

Die Bedeutung des Phosphors für die Tierwelt erhellt aus dem Hinweis, daß die Knochen und die Zähne größtenteils aus tertiärem Calciumphosphat,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , bestehen und daß ein wichtiger Teil der Eiweißstoffe, nämlich das Lecithin, esterartig an Glycerinstearat und an Cholin gebundene Phosphorsäure enthält.

Auch die höheren Pflanzen bedürfen zum Aufbau ihres Eiweißes, zumal in den Samen, der Phosphorsäure, weshalb Phosphate bei der künstlichen Düngung eine wichtige Rolle spielen (s. bei Superphosphat unter Phosphaten).

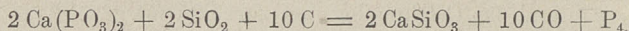
**Darstellung von Phosphor.** Diese gelang zuerst dem Alchemisten Brandt in Hamburg 1669, als er einen Liquor darstellen wollte, der



Silber in Gold verwandeln könnte. Er dampfte Harn zur Trockne und glühte diesen Rückstand unter Luftabschluß, wobei aus dem Phosphorsalz des Harns,  $\text{PO}_4\text{HNaNH}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , zunächst Metaphosphat,  $\text{PO}_3\text{Na}$ , und aus diesem durch die reduzierende Wirkung der verkohlten organischen Stoffe freier Phosphor entstand.

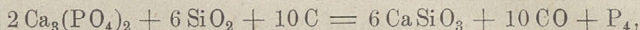
Bald darauf fanden auch Kunkel und Boyle diesen Weg zur Gewinnung des Phosphorus mirabilis, wie der Phosphor wegen seines auffallenden Leuchtens genannt wurde. Erst nachdem Marggraf 1757 die Phosphorsäure entdeckt und Scheele ihr Vorkommen in den Knochen aufgefunden hatte, stellte man den Phosphor aus Knochenasche,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , dar.

Hierzu entzog man dieser zunächst einen Teil des Kalkes mittels Schwefelsäure, dampfte das lösliche primäre Calciumphosphat,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , ein, führte dieses durch Glühen in Metaphosphat über und reduzierte dann mit Kohle in tönernen Retorten bei heller Glut. Nach der Gleichung  $3\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 + 10\text{C} = \text{P}_4 + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 10\text{CO}$  entweichen  $\frac{2}{3}$  des Phosphors als Dampf, der unter Wasser kondensiert wird, während  $\frac{1}{3}$  als tertiäres Phosphat zurückbleibt. Um auch dieses zu zersetzen, fügte man Quarzsand zu, so daß nach der weiteren Gleichung



fast aller Phosphor (bis auf etwa 8 Proz.) ausgetrieben wurde.

Neuerdings stellt die Fabrik Griesheim-Elektron in Bitterfeld direkt aus tertiärem Phosphat den Phosphor dar:



wobei die hierfür erforderliche hohe Temperatur durch innere Heizung mittels eines elektrischen Flammenbogens erfolgt. Der Ofen besteht aus einem mit Schamotte ausgefütterten Eisenblockzylinder mit oberem Abzug für die Gase, oberer Öffnung zum Nachfüllen des Gemisches von Phosphat, Sand und Kohle, sowie unterer Öffnung zum Ablassen des geschmolzenen Silikats.

Als Vorlesungsversuch kann man nach Hempel dieses Verfahren so ausführen, daß man einen senkrecht gestellten gewöhnlichen Gasglühlichtzylinder oben und unten mit Messingkappen verschließt. In jede dieser Kappen wird ein metallenes Röhrchen und eine Hülse zur Durchführung der als Elektroden dienenden Kohlenstifte eingelötet. Die untere weite Kohlenelektrode wird an der Spitze ausgehöhlt und hierin das Gemisch aus 5 Tln. Knochenasche, 1,5 Tln. Holzkohle und 3 Tln. Quarzsand gebracht. Dann wird der Apparat mit Wasserstoff gefüllt und dieser an dem oberen Rohrende angezündet. Sobald man den Lichtbogen einschaltet, färbt sich die anfangs farblose Wasserstoffflamme durch den Phosphordampf grün, dann beschlägt sich die Wand des Zylinders mit rotem Phosphor.

Durch das elektrothermische Verfahren wird zunächst ein kontinuierlicher Betrieb ermöglicht, sodann wird die früher erforderliche Schwefelsäure erspart und schließlich erhält man den Phosphor frei von Arsen, das früher mit der rohen Schwefelsäure eingeschleppt wurde, so daß diese älteren Phosphorpräparate meist gegen 2 Proz. Arsen enthielten.



Die gesamte Phosphorproduktion betrug 1910 gegen 5000 t mit einem durchschnittlichen Preis von  $3\frac{1}{2}$   $\mathcal{M}$  pro 1 kg.

Zur Darstellung von Phosphor für Demonstrationszwecke mischt man Natriummetaphosphat, wie es durch Schmelzen von Phosphorsalz ( $\text{PO}_4\text{HNaNH}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ ) im Platintiegel erhalten wird, mit der Hälfte seines Gewichts Aluminiumfeile und der dreifachen Menge Quarzsand, füllt dieses locker in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glas, schiebt von beiden Enden aus Asbestpfropfen ein und leitet trockenen Wasserstoff hindurch. Erhitzt man nun mit einem Teclubrenner von außen, so tritt lebhaftere Reaktion ein, bei der das Aluminium dem Metaphosphat den Sauerstoff entzieht, so daß der Phosphor abdestilliert und in einer mit Wasser gefüllten Vorlage aufgefangen werden kann.

Zur Reinigung wird der in den Vorlagen unter Wasser aufgesammelte Phosphor nochmals aus eisernen Retorten destilliert, unter Wasser geschmolzen, mit Kaliumbichromatlösung und verdünnter Schwefelsäure entfärbt und in Stangenform gegossen.

Dieser sogenannte weiße oder farblose Phosphor ist vollkommen durchsichtig. Er läßt sich bei Zimmertemperatur ähnlich wie Wachs zerschneiden, doch darf man dies nur unter Wasser vornehmen, weil durch die Erwärmung leicht Entzündung erfolgt. Die kristalline Struktur läßt sich leicht erkennen an der Bruchfläche einer unter kaltem Wasser zerbrochenen Stange.

Schön ausgebildete Kristalle des regulären Systems, meistens Rhombendodekaeder, erhält man beim Eindunsten der Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff. Sehr flächenreiche glänzende Kriställchen entstehen bei langsamem Sublimieren in evakuierten Röhren unter Lichtabschluß. Bei längerer Belichtung geht der Phosphor oberflächlich in eine rote Form über.

Der Schmelzpunkt des farblosen Phosphors liegt bei  $+44,5^\circ$ , der Siedepunkt bei  $290^\circ$ ; doch verdampft er schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich, wie dies der Geruch und die Dämpfe zeigen, die man im Dunkeln leuchtend von der Oberfläche aufsteigen sieht.

Mit Wasserdampf ist er bei  $100^\circ$  so leicht zu verflüchtigen, daß man ihn auf diese Weise zur Reinigung destillieren kann (Noelting), wobei man zweckmäßig den Luftzutritt durch eingeleitete Kohlensäure abschließt.

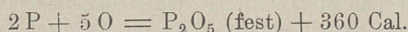
Die Dampfdichte des Phosphordampfes wurde von Troost und Deville bei 500 bis  $1000^\circ$  entsprechend der Formel  $\text{P}_4$  für die Phosphormoleküle gefunden. Nach V. Meyer und H. Biltz erfolgt bei  $1500^\circ$  eine beträchtliche Abnahme der Dampfdichte, woraus auf den Zerfall in einfachere Moleküle zu schließen ist. A. Stock bestimmte die Dampfdichte des Phosphors in einem Quarzmembranmanometer und wies nach, daß die Dissoziation lediglich nach der Gleichung  $\text{P}_4 \rightleftharpoons 2\text{P}_2$  erfolgt, indem bei  $800^\circ$  nur 1 Proz.  $\text{P}_4$ -Moleküle zerfallen sind, bei  $1200^\circ$  aber schon mehr als die Hälfte.

In Wasser ist der farblose Phosphor nur spürenweise löslich, auch in Alkohol, Glycerin, Eisessig nur wenig. Sehr viel mehr lösen Äther,



Benzol, Terpentinöl und fette Öle, wie z. B. Lebertran. Sehr leicht lösen Chlorschwefel, Phosphortrichlorid, Phosphortribromid und Schwefelkohlenstoff. Von diesem letzteren vermag 1 Tl. bis zu 18 Tle. Phosphor zu lösen. Auch in diesen Lösungen finden sich wie im Dampfzustande (bei nicht zu hohen Temperaturen) ausschließlich  $P_4$ -Moleküle.

An der Luft entzündet sich der Phosphor schon bei  $60^\circ$  und verbrennt mit gelblichweißer helleuchtender Flamme zu Phosphorpentoxyd, wobei nach der Gleichung:



für 1 kg Phosphor 5800 Cal. frei werden.

Weil der noch nicht verbrannte Phosphor hierbei zu einer zähen Flüssigkeit schmilzt, haften die abspritzenden Teilchen an der Haut und erzeugen weiterbrennend tiefgehende, sehr gefährliche Brandwunden.

Die auffallend leichte Entzündlichkeit des Phosphors zeigt man am besten in der Weise, daß man einige Tropfen der Lösung in Schwefelkohlenstoff auf Fließpapier an der Luft verdunsten läßt. Hierbei scheidet sich der Phosphor in so feiner Verteilung ab, daß infolge der Oberflächenvergrößerung die an der Luft einsetzende Oxydation die Temperatur bis zur Entzündung emportreibt und die betropften Stellen des Papiers hell aufflammen.

Wegen des tiefliegenden Entzündungspunktes und wegen der sehr hohen Verbrennungswärme vermag der Phosphor auch in Umgebung mit heißem Wasser noch zu brennen, wenn in der hier abgebildeten Zusammenstellung (Fig. 57) durch das Glasrohr Sauerstoff zu dem am Boden des mit Wasser auf die Hälfte vollgefüllten Reagierrohrs befindlichen Phosphor geleitet wird. Sobald durch die Flamme des Brenners die Temperatur des den Phosphor bedeckenden Wassers über  $60^\circ$  gelangt, brennen die vom Sauerstoffstrom umhergewirbelten Phosphortropfchen unter dem Wasser mit lebhafter Lichterscheinung, aber nur da, wo sie von den Sauerstoffbläschen berührt werden. Auf der Oxydation des farblosen Phosphors schon unterhalb des Entzündungspunktes beruht das Leuchten des Phosphors, von dem er auch seinen Namen  $\varphi\omega\sigma\varphi\acute{o}\rho\omicron\varsigma$  = Lichtträger erhalten hat.

Dieses Leuchten ohne augenfällige Verbrennung erregte schon bei der Entdeckung des Phosphors von Brandt (1669) und Kunkel (1678) allgemeines Aufsehen. Die leuchtenden „Wunderpilulen“ wurden als Kuriosität an den Höfen der damaligen Fürsten vorgeführt und erzielten außerordentlich hohe Preise. Noch im Jahre 1730 wurde eine Unze = 29,82 g mit 16 Dukaten bezahlt.

Um dieses „phosphoreszierende“ Leuchten zu zeigen, bedeckt man in einer weithalsigen Pulverflasche einige Stücke farblosen Phosphors teilweise mit Wasser, so daß die Luft zu dem vom feuchten Phosphor ausgehenden Nebel zutreten kann, dieser selbst aber vor der Entzündung durch die kühlende Wirkung des Wassers geschützt ist. Im Dunkeln



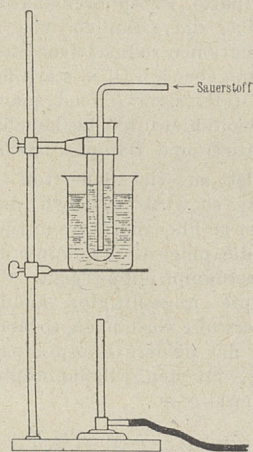
sieht man dann über den Stücken einen schwach bläulich leuchtenden Nebel, der beim Hineinhauchen in die Flasche in wallende Bewegung gerät.

Noch deutlicher sichtbar wird dieses Leuchten, wenn man mit einer von feuchtem Tuch umwickelten Phosphorstange auf eine Tafel schreibt und diese im Dunkeln mit einem Tuch leicht überstreicht. Gefährloser als der Phosphor selbst läßt sich hierfür eine Mischung von Phosphor und Stearin verwenden, die man durch Zusammenschmelzen unter Wasser darstellt.

Am allerdeutlichsten zeigt sich das Leuchten des farblosen Phosphors in der kühlen Flamme von Smithells (Fig. 58).

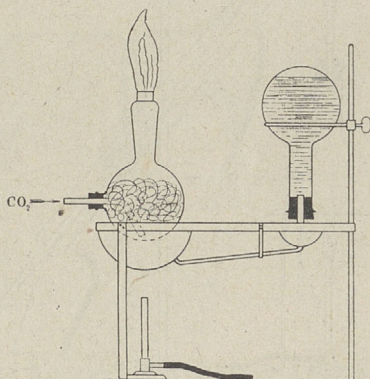
Man bringt in den Rundkolben Glaswolle und einige kleine Teilchen Phosphor, erhitzt auf dem Wasserbad und leitet einen raschen

Fig. 57.



Verbrennung von Phosphor unter Wasser durch Sauerstoff.

Fig. 58.



Kühle Phosphorflamme.

Kohlendioxydstrom seitwärts unter die Glaswolle; die Kohlensäure nimmt den Phosphordampf mit sich und man sieht aus der Öffnung des Kolbens eine große bläulichweiß leuchtende flammenähnliche Erscheinung hervortreten. Diese ist so kühl, daß man die Hand hineinhalten kann, ohne mehr als die vom Kolben ausgehende Wärme zu verspüren.

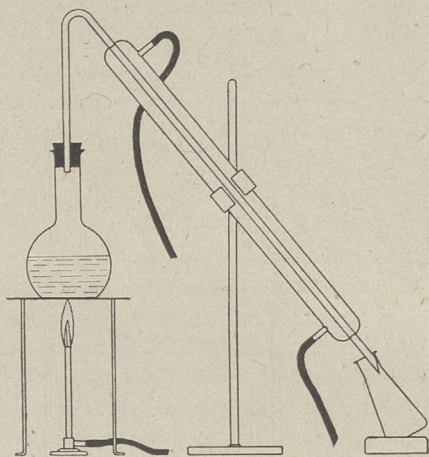
Merkwürdigerweise hört das Leuchten des Phosphors auf, wenn man reinen Sauerstoff von Atmosphärendruck Zutreten läßt. Verdünnt man aber den Sauerstoff, indem man den Druck verkleinert oder ihn mit indifferenten Gasen, wie Stickstoff, mischt, so tritt das Leuchten bei einem bestimmten Teildruck des Sauerstoffs wieder auf. Viele Dämpfe, wie solche von Alkohol, Äther, Kampfer, Naphthalin, Terpentinöl, ferner Schwefelwasserstoff, Äthylen, Acetylen und ganz besonders Jodbenzol, schwächen oder unterdrücken das Leuchten.



Zweifelloos stammt die Lichtenergie hier aus der chemischen Energie welche bei der langsamen Oxydation frei wird, aber nicht wie sonst in Wärme und damit schließlich indirekt in strahlende Energie übergeht, sondern teilweise direkt in sichtbaren Lichtstrahlen sich äußert. Es liegt hier ein besonders charakteristischer Fall von „Chemolumineszenz“ vor. Die allen festen oder flüssigen Stoffen und in geringerem Maße auch allen Gasen zukommende Eigenschaft, bei hoher Temperatur zu leuchten, nennt man Thermolumineszenz, weil hier die Energie der Wärme strahlend auftritt.

Nach neueren Versuchen, insbesondere von R. Schenck, tritt zunächst ein Oxyd,  $P_4O_6$ , auf, das mit den Wasserdämpfen in Phosphor, phosphorige

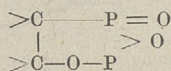
Fig. 59.



Nachweis von giftigem Phosphor  
nach Mitscherlich.

Säure, Phosphorsäure und den Phosphorwasserstoff  $P_{12}H_6$  zerfällt und hierbei eine noch rätselhafte „Phosphoremanation“ ausgibt, die, ähnlich wie die Emanationen radioaktiver Stoffe, die umgebenden Gase stark ionisiert (elektrisch leitend macht) und wohl hierdurch das Leuchten der Gase und Dämpfe bewirkt.

Ist zu viel Sauerstoff zugegen, so wird das Oxyd gleich weiter zu Phosphorsäure oxydiert und die obige Reaktion mit dem Wasserdampf unterdrückt. Sind Dämpfe ungesättigter Kohlenwasserstoffe vorhanden, so binden diese das niedere Phosphoroxyd,  $P_4O_6$ , zu den Olefinphosphoroxiden:



von R. Willstätter und verhindern so den weiteren Vorgang.

Der farblose Phosphor ist ein sehr starkes Gift und tötet in einer Menge von 0,1 g einen erwachsenen Menschen. Er wird vom Magen aus als solcher resorbiert und bewirkt insbesondere eine fettige Degeneration der Leber. Als Gegengift gibt man 1 g Kupfervitriol in  $\frac{1}{2}$  Liter Wasser, weil dadurch der Phosphor teils oxydiert, teils als schwarzes Phosphorkupfer gebunden wird. Langanhaltendes Einatmen verdünnter Phosphordämpfe, wie dies in Zündhölzchenfabriken früher nicht vermieden werden konnte, erzeugt eine als Phosphornekrose bekannte Zerstörung des Kiefers und der Zähne. Als Phosphorlatwerge wurde ein Brei aus mit Fett geröstetem Mehl mit 1 Proz. Phosphor zum Vertilgen der Ratten und Mäuse gebraucht.

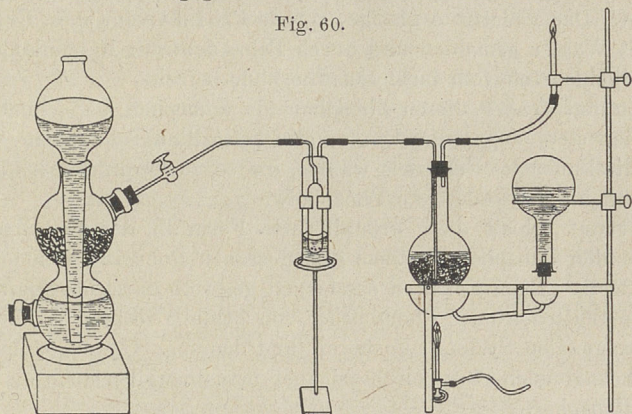
Weil der Phosphor mit den älteren Zündhölzchen in die Hände des Publikums kam, waren bis vor kurzem auch absichtliche Phosphor-



vergiftungen nicht selten. Deshalb bietet der Nachweis dieser gefährlichen Form des Phosphors besonderes Interesse.

Nach dem Verfahren von Mitscherlich leitet man, wie die Fig. 59 erläutert, die aus einem Kochkolben entwickelten Wasserdämpfe durch ein Kühlrohr und beobachtet im Dunkeln, ob innerhalb der Abkühlungszone Leuchten auftritt. Enthielt die im Kochkolben mit dem Wasser eingefüllte Substanz farblosen Phosphor, so wird dieser mit den Wasserdämpfen verflüchtigt und an den kühleren Stellen wieder ausgeschieden. Die aus dem unteren Ende des Kühlrohres eindringende Luft bringt den Phosphor zum Leuchten. Da aber das Sieden des Wassers nicht ganz gleichmäßig erfolgt, verschiebt sich die leuchtende Stelle, sie rückt bei lebhaftem Sieden mehr gegen das untere Ende des Kühlers und weicht beim Abkühlen gegen den Kochkolben hin zurück.

Fig. 60.



Nachweis von giftigem Phosphor nach Dusart.

Der von Dusart herrührende Nachweis des giftigen Phosphors beruht auf der intensiv grünen Färbung, die dieser dem Inneren einer Wasserstoffflamme erteilt (s. Fig. 60).

Die zu prüfende Substanz, wie z. B. der Magen- und Darminhalt des Vergifteten, wird in einem Rundkolben mit Wasser gemengt, auf einem Wasserbade erhitzt und mit zugeleiteten Wasserstoff aufgerührt. Sobald die Luft verdrängt ist, zündet man den Wasserstoff am Brenner (am besten ein oben platinirtes Metallrohr) an. Sind auch nur wenige Milligramme farbloser Phosphor zugegen, so zeigt sich im Inneren der bläulichen Wasserstoffflamme eine grüne Spitze. Dieses grüne, dem Phosphor eigentümliche Licht wird noch deutlicher, wenn man die Flamme mit einem weiten Glasrohr überdeckt oder sie an einem Porzellschälchen teilweise unterdrückt.

### Roter Phosphor.

Der Phosphor kommt außer in der weißen auch in einer zweiten rot- bis violettgefärbten Modifikation vor. Sie ist die stabilere und bildet sich aus der weißen bei höherer Temperatur und unter dem Einfluß



des Lichtes. Die physikalischen und die chemischen Eigenschaften des roten Phosphors sind in hohem Grade von den Bedingungen abhängig, unter denen die Umwandlung stattgefunden hat; doch sind alle roten Formen in Schwefelkohlenstoff unlöslich und ungiftig.

Den Übergang des farblosen Phosphors in ein rotes Produkt beobachtete Schrötter 1845, als er den Phosphor unter Luftabschluß längere Zeit auf 260° erhitzte. Im großen vollzieht man diese Umwandlung in geschlossenen eisernen Kesseln durch Erhitzen des Phosphors auf 240° und später, wenn die mit der Umwandlung verbundene Wärmeentwicklung nachgelassen hat, bis auf 300°. Sehr beschleunigt wird dieser Vorgang durch Zugabe geringer Mengen Jod, wobei sich Phosphorjodür bildet, in dessen Lösung der weiße Phosphor momentan unter Wärmeentwicklung (3,7 Cal. für 31 g Phosphor) in den roten übergeht. Das violettrote glasige, spröde Produkt vom spez. Gew. 2,17 wird mit Wasser gemahlen und durch Behandeln mit Natronlauge oder Schwefelkohlenstoff vom farblosen Phosphor befreit.

Man hat früher diesen Phosphor als amorphen bezeichnet, doch findet man stets doppelbrechende, also kristalline Teile darin, und je länger die Dauer des Erhitzens währte, um so ausgesprochener kristallisiert erscheint der violettrote Phosphor.

Hittorf erhielt diese kristallisierte Form in reinstem Zustande, indem er den Phosphor in einem geschlossenen Rohr in geschmolzenem Blei auflöste. Beim Erkalten erschienen gelbrote durchsichtige, dünne, längliche Blättchen oder Rhomboeder von beinahe rechten Winkeln, die dem hexagonalen System angehören und das spez. Gew. 2,34 besitzen. Diesen hexagonalen Phosphor bezeichnet man bisweilen auch als metallischen Phosphor.

Diese Bezeichnung ist aber nach A. Stock unrichtig, denn dieser Hittorfsche Phosphor leitet den elektrischen Strom nicht. Nach G. Linck und nach A. Stock kristallisiert der Phosphor aus der Bleilösung im monoklinen System und hat die Dichte 2,316 bei 17°.

Der aus dem Schmelzfluß erhaltene rote Phosphor unterscheidet sich von dem weißen zunächst durch die Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff und den anderen Lösungsmitteln, durch seine Härte = 3,5, chemische Indifferenz gegen Natronlauge sowie durch die hohe Entzündungstemperatur von 430 bis 440° für die reinsten Sorten (Stock), während die weniger reinen Handelsprodukte an der Luft bei 260° Feuer fangen. Der rote Phosphor schmilzt nicht (unter gewöhnlichem Druck), verdampft bei gewöhnlicher Temperatur nicht, leuchtet auch nicht im Dunkeln an der Luft und ist vollkommen ungiftig. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen, wie 600° unter Druck, schmelzen die Sorten des roten Phosphors zu einem Gemisch mehrerer Modifikationen, deren Erstarrungspunkt viel niedriger liegt als der Schmelzpunkt. Der Erstarrungs- und der Schmelzprozeß verlaufen nicht wie bei einheitlichen Substanzen, sondern wie bei Lösungen; man kann bei 550° lange Zeit hindurch in der sonst klaren Schmelze eine Ausscheidung von



rotem Phosphor gewahren. Sicherlich befinden sich bei 600° verschiedene Phosphormodifikationen in leicht verschiebbarem Gleichgewicht (A. Stock).

Läßt man roten Phosphor unter Atmosphärendruck bei 530° verdampfen, so bilden sich in überwiegender Zahl dieselben  $P_4$ -Moleküle wie aus dem farblosen Phosphor; da aber bei der Abkühlung der Dämpfe neben dem farblosen auch roter Phosphor erscheint, und zwar bei möglichst niedrig erhitztem Dampf sogar überwiegend, dürften in dem Dampf auch Moleküle des roten Phosphors enthalten sein (vielleicht  $P_6$ ). Andererseits wirken nach A. Stock bei der Bildung von rotem Phosphor aus dem Dampf des farblosen, also aus  $P_4$ -Molekülen, hohe Erhitzung und schnelle Abkühlung günstig, so daß es scheint, als entstünden die Moleküle des roten Phosphors aus den bei hoher Temperatur abgespaltenen  $P_2$ -Molekülen durch eine während des raschen Abkühlens begünstigte Polymerisation zu Gebilden größer als  $P_4$ .

Hiernach wie auch nach der beträchtlichen Umwandlungswärme (3,71 Cal. für 31 g Phosphor) stehen farbloser und roter Phosphor keinesfalls nur im Verhältnis verschiedener Kristallformen zueinander, sondern der Unterschied beruht auf Polymerie, d. h. diesen verschiedenen Formen liegen verschiedene chemische Moleküle desselben Elementes zugrunde.

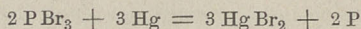
Bei der Bildung von rotem Phosphor durch Belichtung mit spektral zerlegtem Licht beginnt nach A. Stock und H. Schrader die Wirksamkeit im mittleren Blau, erreicht ihr Maximum im Violett und nimmt im Ultraviolett ab. Diese photochemische Umwandlung findet auch noch bei  $-190^\circ$  statt. Entfernt man den noch vorhandenen farblosen Phosphor durch Sublimation, so hinterbleiben gelbrote moosartige Gebilde, die sich meist schon bei  $130^\circ$  an der Luft entzünden, wohl infolge der großen Oberflächenentwicklung.

Der hellrote Phosphor wird am bequemsten nach Schenck dargestellt, indem man eine 10proz. Lösung von farblosem Phosphor in Phosphortribromid 10 Stunden lang zum Sieden erhitzt; doch ist es außerordentlich schwer, das festgehaltene Lösungsmittel aus dem hellroten Produkte zu entfernen. Auskochen mit indifferenten Flüssigkeiten führt bei der voluminösen Beschaffenheit der Substanz nicht zum Ziele; dies gelingt nur durch Erhitzen auf höhere Temperaturen, wobei aber die chemischen und physikalischen Eigenschaften wesentlich geändert werden.

Sehr rein erhält man den hellroten Phosphor nach Ludwig Wolf durch Reduktion von Phosphortribromid mit metallischem Quecksilber. Man erhitzt im geschlossenen Rohre unter Schütteln längere Zeit auf  $100^\circ$  und steigert dann die Temperatur allmählich auf  $170^\circ$ . Nach dem Herauslösen des Quecksilberbromids mit Äther wird das Rohprodukt von 87 Proz. Phosphorgehalt nochmals mit dem gleichen Gewicht Phosphortribromid auf  $220$  bis  $240^\circ$  erhitzt, mit Äther extrahiert und im Vakuum durch Erhitzen von den letzten Spuren Quecksilberbromid befreit. Dieser Phosphor von 99,8 Proz. P ist mennige- bis zinnoberrot gefärbt, hat  $D_4^{24} = 1,876$ , färbt sich bei  $250^\circ$  vorübergehend braunschwarz, beim Erkalten wieder rot, ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und wird zum Unterschied von dem Schenckschen roten Phosphor durch Ammoniakwasser nicht gefärbt. Obwohl die Ent-



zündungstemperatur erst bei ungefähr 300° liegt, oxydiert er sich langsam an feuchter Luft und wird von Laugen unter Phosphorwasserstoffentwicklung gelöst. In Gegenwart von Wasser werden Halogensilber, Halogenquecksilber, auch Kupfersulfat und Indigo reduziert. Die zur Bildung dieses Phosphors führende Reaktion:



verläuft überwiegend in diesem Sinne bei mittleren Temperaturen und hohem Druck, läßt sich aber augenfällig umkehren bei hoher Temperatur und vermindertem Druck, wenn man diesen roten Phosphor mit Quecksilberbromid gemischt in einem rechtwinkelig gebogenen Einschmelzrohr auf 240° erhitzt und das andere Rohrende auf — 15° abkühlt. Als bald sammelt sich im gekühlten Teile Phosphortribromid an.

Interessant ist auch der folgende Versuch: Man erhitzt Quecksilber mit Phosphortribromid unter 60 mm Druck zum Sieden; es bildet sich kein roter Phosphor. Dieser tritt aber auf, wenn der Druck auf 760 mm steigt, und verschwindet wieder, wenn der Druck auf 30 mm sinkt.

Der hellrote Phosphor leuchtet an der Luft nicht, wohl aber, wenn man Ozon darüber leitet, und zwar mit hellem Glanze und viel größerer Intensität als der dunkle rote Handelsphosphor, bei welchem diese Erscheinung nur sehr schwach ist (Schenck).

Seine Reaktionsfähigkeit kommt am deutlichsten zum Ausdruck in seinem Verhalten gegen Alkalien. Er löst sich in Alkalilaugen unter stürmischer Entwicklung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff, Wasserstoff und Bildung von Hypophosphiten auf.

Auch mit Oxydationsmitteln wie mit verdünnter Salpetersäure reagiert der hellrote Phosphor viel intensiver als der gewöhnliche dunkler röte Handelsphosphor. Er hält in seinem gesamten chemischen Verhalten die Mitte zwischen diesem und dem farblosen Phosphor.

Trotz seiner verhältnismäßig großen Reaktionsfähigkeit ist der hellrote Phosphor gleich dem dunkler roten vollständig ungiftig, weshalb er neuerdings als Ersatz des farblosen Phosphors bei der Herstellung von Zündhölzern dient, welche an jeder Reibfläche zünden sollen.

Der hellrote Phosphor ist nicht als eine wesensverschiedene Modifikation des dunkler roten Phosphors anzusprechen, indem die Unterschiede in Aussehen und Reaktionsfähigkeit nur durch den Verteilungszustand bedingt sind. Beide Stoffe stehen zueinander etwa in demselben Verhältnis wie gelbes und rotes Quecksilberoxyd.

Die Hauptmenge des Phosphors dient zur Herstellung der Zündhölzchen, durch die die Möglichkeit, nach Belieben Feuer hervorzurufen, gegenüber den früheren Zeiten so wesentlich verbessert wurde.

### Zündmittel.

Seit ältesten Zeiten konnte der Mensch das Feuer erzeugen durch Reiben eines zugespitzten Stabes aus hartem Holz in einer kleinen Vertiefung weichen Holzes, wie wir diese Kunst noch heute bei wilden Völkerschaften vielfach antreffen. Da, wo Feuerstein und Eisenkies (Pyrit) häufiger waren, schlug man aus diesen Stoffen Funken, die auf teilweise verkohltem Weidenholz, Weidenschwamm oder sonst leicht entzündlichen Stoffen aufgefangen wurden und diese ins Glühen brachten. Durch geschicktes Blasen konnte



man aus dieser Glut an weichen Holzspänen oder getrocknetem Gras die Flamme entfachen. Die Völker, denen die Natur fertigen Schwefel darbot, wie die alten Etrusker, dann die Griechen und Römer, gebrauchten dieses schon bei 250° entflammbare Element, um auf kürzerem Wege aus der Glut die Flamme hervorzurufen. Als man den Stahl kennen lernte, ersetzte man durch diesen den schwerer zu erlangenden und wegen seiner Sprödigkeit wenig dauerhaften Pyrit, schlug also den Funken aus Stahl und Feuerstein und fing diesen in Zündschwamm auf, der später durch etwas Salpeter leichter entzündbar gemacht wurde. Die offene Flamme erzeugte man nach wie vor an teilweise verkohlter Pflanzenfaser (zumal Leinenstreifen) oder an Schwefelfäden.

Es ist bezeichnend für die Anspruchslosigkeit und infolge hiervon für die Rückständigkeit früherer Jahrhunderte in technischer Hinsicht, daß man diese Art der Feuererzeugung bis Anfang des 19. Jahrhunderts allgemein beibehielt, obwohl durch Reibung, Stoß und Schlag entzündbare Stoffe schon bekannt waren. Auch für die Feurgewehre diente diese Zündung noch bis 1820.

Zwar hatte Chancel in Paris 1812 die Tunkfeuerzeuge erfunden, die aus Hölzchen bestanden, deren Ende mit Schwefel und zuoberst mit einem Köpfchen aus Kaliumchlorat überzogen war. Man tunkte dieses Ende in ein Gefäß, das mit konzentrierter Schwefelsäure getränkten Asbest enthielt.

Wohl bei der explosionsartigen Entzündung des Schwefels durch das Chlordioxyd meistens Schwefelsäure verspritzte, erfreuten sich diese Tunkfeuerzeuge keiner besonderen Beliebtheit.

Das Feuerzeug von Döbereiner (1823) (s. unter Wasserstoff) war für den allgemeinen Gebrauch zu unhandlich. 1832 kamen die ersten Reibzündhölzchen in den Handel, deren Spitze eine mit Leim verfestigte Mischung aus Kaliumchlorat und Schwefelantimon enthielt. Zur Entzündung strich man diese Hölzchen an Sandpapier. Wohl im selben Jahre wurden die an jeder Reibfläche zündbaren Phosphorzündhölzchen von Kammerer in Ludwigsburg erfunden; aber sie wurden ihrer leichten Entzündbarkeit halber zunächst verboten und kamen erst im Jahre 1845 in den Handel. Diese Hölzchen aus leicht brennbarem Espen-, Pappel- oder Lindenholz waren am oberen Ende mit Schwefel bestrichen und enthielten im Köpfchen 1 Proz. farblosen Phosphor mit sauerstoffabgebenden Stoffen, wie Salpeter oder Chlorat, und mit brennbaren Bindemitteln, wie Leim, Dextrin, Gummi arabicum, sowie mit färbenden Stoffen, wie Mennige oder Berliner Blau. Wegen der außerordentlich einfachen Handhabung fanden diese Streichhölzer seit 1845 bald allgemeine Aufnahme und es gelang nur mit Mühe, sie durch deutsches Reichsgesetz vom 10. Mai 1903 wieder abzuschaffen. Anlaß hierzu gab die Giftigkeit sowie die allzu leichte Entzündlichkeit der meist ohne irgendwelche Vorsicht aufbewahrten, z. B. lose in den Kleidern getragenen Hölzchen.

An ihre Stelle traten die schon früher als schwedische Zündhölzer bekannten, von dem deutschen Chemiker Böttcher im Jahre 1848 erfundenen Sicherheitszündhölzer. Diese enthalten am Hölzchen keinen Schwefelüberzug, auch keinen Phosphor im Köpfchen, sondern nur eine Mischung aus Kaliumchlorat und Schwefelantimon oder einem anderen brennbaren Sulfid mit so viel Bindemitteln, daß diese durch Reibung an indifferenten Flächen nur sehr schwer entzündet werden können. Erst durch Anstreichen an der mit rotem Phosphor, Eisenkies oder Schwefelantimon und Glaspulver überzogenen Reibfläche wird ein wenig Phosphor losgerieben, der mit dem Chlorat (s. dort) Feuer fängt und so die Masse des Köpfchens zur Entzündung bringt. Um den Schwefelüberzug auf den Hölzchen zu vermeiden, wählt man sehr weiches Erlen- oder Espenholz und erhöht dessen Entflammbarkeit durch Tränken mit etwas Paraffin.

Um die sich bald abbrauchende Reibfläche überflüssig zu machen, sucht man neuerdings wieder zu den älteren Hölzchen zurückzukehren, ersetzt



aber den giftigen farblosen Phosphor durch den roten oder durch Schwefelphosphor, versuchsweise auch durch Sulfocuprobaryumpolythionat.

Die Reichszündmasse, aus rotem Phosphor, Kaliumchlorat und Calciumplumbat nebst Bindemitteln bestehend, ist kaum giftig und bei hinreichend starker Reibung an jeder rauhen Fläche entzündlich.

Seit acht Jahren kommt man auch wieder auf das alte Funkenfeuerzeug zurück, indem man Ceriumstahl gegen Stahl reibt und diese sehr heißen Funken auf salpetergetränkte Lunten oder auf Benzindampf springen läßt.

### Verbindungen des Phosphors.

Nach seinem Atomgewicht (s. periodisches System der Elemente) gehört der Phosphor in die Stickstoffgruppe; er ist das nächste Homologe des Stickstoffs. Demgemäß tritt er dreiwertig und fünfwertig auf, wie dies aus den Molekularformeln von Phosphorwasserstoff,  $\text{P} \equiv \text{H}_3$ , von Phosphortrichlorid,  $\text{P} \equiv \text{Cl}_3$ , und Phosphorpentachlorid,  $\text{P} \equiv \text{Cl}_5$ , sowie aus der Phosphorsäure,  $\text{PO}_4\text{H}_3$ , und ihren Salzen hervorgeht.

Der Phosphorwasserstoff,  $\text{PH}_3$ , auch Phosphin genannt, vom Siedep. —  $86,2^\circ$  und dem Schmelzp. —  $133^\circ$ , entsteht völlig rein aus dem Jodphosphonium durch Zersetzung mit Alkalien.

Dieses Jodphosphonium,  $\text{PH}_4\text{J}$ , wird nach A. v. Baeyer dargestellt, indem man zu einer Lösung von 100 g farblosem Phosphor in demselben Gewicht Schwefelkohlenstoff allmählich und unter Kühlung 175 g Jod gibt und dann nach Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs in einem trockenen Kohlendioxydstrom 50 bis 100 g Wasser zutropfen läßt. Unter heftiger Reaktion wird ein Teil des Phosphors zu phosphoriger Säure oxydiert, ein anderer zum Phosphorwasserstoff reduziert, der aber, mit dem aus dem Jod entstandenen Jodwasserstoff als Phosphoniumjodid,  $\text{PH}_4\text{J}$ , verbunden, sublimiert und durch Erwärmen völlig aus dem Gefäß getrieben wird. Am zweckmäßigsten nimmt man diese Darstellung in einer tubulierten Retorte vor und läßt diese in einem 1,5 m langen und 2 cm weiten Glasrohr enden. Hier setzt sich das Jodphosphonium als farblose Kristallmasse an, die bei  $80^\circ$  mit 1 Atm. Dampfdruck sublimiert, ohne zu schmelzen. Die bei vorsichtigem Sublimieren erhaltenen, sehr schön wasserhellen und gut ausgebildeten Kristalle gehören dem tetragonalen System an.

Das analoge Chlorphosphonium,  $\text{PH}_4\text{Cl}$ , vom Sublimationsp. —  $28^\circ$  (bei 1 Atm.), und das Bromphosphonium,  $\text{PH}_4\text{Br}$ , vom Sublimationsp. +  $30^\circ$  (bei 1 Atm.), entstehen aus Phosphorwasserstoff und dem betreffenden Halogenwasserstoff bei niederer Temperatur, zerfallen aber beim Verdampfen vollständig in diese Komponenten, desgleichen bei der Einwirkung von Wasser. Auch das Jodphosphonium wird durch Wasser und vollständiger durch Alkalien unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff gespalten.

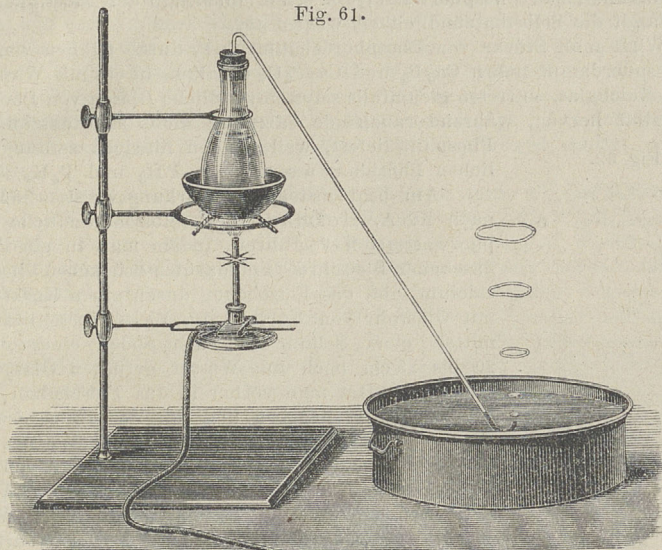
Der Phosphorwasserstoff,  $\text{PH}_3$ , ist ein Gas von unangenehmem, an faulende Fische erinnerndem Geruch und sehr giftigen Eigenschaften, das sich an der Luft bei etwa  $150^\circ$  entzündet und mit glänzender Lichterscheinung zu Phosphorsäure verbrennt. Ist das Gas absolut trocken, so entzündet es sich öfters spontan an der Luft. Während ein nicht völlig trockenes Gemisch von Phosphin mit Sauerstoffgas unter Atmosphärendruck nur sehr langsam reagiert, tritt Entzündung ein, sobald man den Druck vermindert. Anscheinend gibt es, wie für den farblosen Phosphor, so auch für den Phosphorwasserstoff eine Oxydationsgrenze. Immerhin können auch solche Gemische explodieren, wenn man das absperrende Quecksilber schüttelt.

Obwohl das Phosphin,  $\text{PH}_3$ , nach seiner Formel wie auch nach seiner Bildungswärme:  $\text{P fest} + 3 \text{H} = \text{PH}_3 + 11,6 \text{ Cal.}$  als Analogon des Ammoniaks,



$\text{NH}_3$ , zu betrachten ist, unterscheidet es sich von diesem nicht nur durch die leichte Entzündbarkeit, sondern auch durch seine geringe Löslichkeit in Wasser: 1 Vol. Wasser absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur nur 0,112 Vol. des Gases, sowie besonders durch die oben erwähnte Unbeständigkeit seiner formal den Ammoniumsalzen, z. B. dem Salmiak, entsprechenden Verbindungen. Die basische Natur des Phosphins ist offenbar äußerst gering; dagegen macht sich schon eine schwach saure Natur insofern bemerklich, als

Fig. 61.



Darstellung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas.

das Phosphin Kupfer-, Silber- und Quecksilbersalze unter Bildung von Phosphiden fällt. Auch Anlagerungsverbindungen sind bekannt, wie z. B.  $\text{CuCl} \cdot \text{PH}_3$ .

In unreinem Zustande, nämlich gemengt mit dem flüssigen Phosphorwasserstoff,  $\text{P}_2\text{H}_4$ , tritt das Phosphin auf bei der Zersetzung von Phosphorcalcium oder Phosphormagnesium mit Wasser sowie beim Kochen von farblosem Phosphor mit Kalilauge oder Barytwasser.

Der flüssige Phosphorwasserstoff,  $\text{P}_2\text{H}_4$ , wird aus dem Gasgemisch durch Abkühlung auf  $0^\circ$  kondensiert; er bildet eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche die Glaswände nicht benetzt, in Wasser unter-sinkt, ohne sich darin zu lösen. Er siedet bei  $+58^\circ$  unter 735 mm, zerfällt aber in der Wärme wie besonders auch im Lichte und namentlich in Berührung mit starker Salzsäure in Phosphin,  $\text{PH}_3$ , und den festen Phosphorwasserstoff,  $\text{P}_4\text{H}_2$  (vielleicht  $\text{P}_{12}\text{H}_6$ ).

Der flüssige Phosphorwasserstoff ist an der Luft selbstentzündlich und überträgt diese Eigenschaft auch auf seine Gemische mit dem Phosphin. So kommt es, daß der rohe Phosphorwasserstoff an der Luft sofort Feuer fängt, was man in den folgenden Versuchen vorführen kann.

Man füllt ein etwa 100 ccm fassendes Kölbchen zu  $\frac{3}{4}$  mit 60proz. Kalilauge, bringt ein paar Stückchen farblosen Phosphor hinzu und erwärmt im Sandbade. Alsbald entweicht durch das vorgelegte Wasser der rohe Phosphorwasserstoff in kleinen Blasen, die an der Luft Feuer fangen und zu weißen Rauchringeln von Phosphorsäurenebel verbrennen.



Ersetzt man die wässrige Kalilauge durch eine alkoholische, so entweicht das nicht selbstentzündliche Phosphin; dieses wird aber selbstentzündlich, wenn man nach Erdmann die Gasblasen in eine kleine Porzellanschale leitet, die mit Salpetersäure von 1,34 spez. Gew. und einigen Tropfen roter rauchender Salpetersäure gefüllt ist. Durch die salpetrige Säure wird nämlich das Phosphin teilweise in  $P_2H_4$  verwandelt; ein Überschuß an salpetriger Säure und starker Salpetersäure oxydiert aber den selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff schon innerhalb der Flüssigkeit und hebt damit die Selbstentzündlichkeit wieder auf.

Wirft man Stücke von Phosphorcalcium,  $CaP$ , durch Glühen von Kalk in Phosphordampf neben  $Ca_3P_2$  und  $Ca_2P_2O_7$  erhalten, in ein mit Wasser gefülltes Kelchglas, so treten gleichfalls selbstentzündliche Blasen von Phosphorwasserstoff hervor, während rauchende Salzsäure nicht selbstentzündliches

Phosphin liefert, weil sie den flüssigen selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff in  $PH_3$  und  $P_4H_2$  spaltet.

Am bequemsten und wirkungsvollsten läßt sich nach K. A. Hofmann der selbstentzündliche Phosphorwasserstoff vorführen, indem man in ein Pulverfläschchen Bleischrote und darüber Stückchen Phosphorcalcium gibt, das Fläschchen durch einen Korkstopfen mit Glasrohr von 3 bis 5 mm Weite verschließt und mittels einer Schnur auf den Boden eines großen, 20 bis 25 cm hoch mit Wasser gefüllten Glasgefäßes hinabläßt. Hat man vorher in das Fläschchen einige Tropfen Äther gegeben und mit der Hand erwärmt, so wird infolge der Kontraktion unter Wasser etwas Wasser eingesaugt, und es entweichen Blasen von Phosphorwasserstoff, die an der Oberfläche des Wassers sich entzünden. Weil die Gasentwicklung den Wasserzutritt durch das Röhrchen zunächst verwehrt und erst dann wieder freigibt, wenn das Gas teilweise entwichen ist, tritt das Wasser nur pausenweise hinzu, und somit reguliert sich die Gasentwicklung selbsttätig in einem Tempo, das von der Weite des Glasröhrchens abhängt. Man kann so diese Erscheinung stundenlang fortführen, ohne die Füllung des Gläschens zu erneuern.

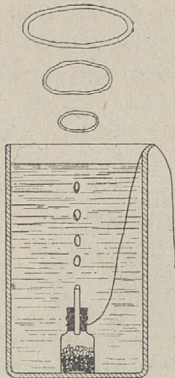
Man hat früher geglaubt, daß beim Faulen phosphorhaltiger Stoffe, so namentlich beim Faulen der Fische in Sümpfen, sich Phosphorwasserstoff entwickeln könne und hierdurch die zweifelhafte Existenz von Irrlichtern zu stützen versucht; doch erscheint eine solche Bildungsweise von Phosphorwasserstoff ausgeschlossen. Wenn es wirklich Irrlichter geben sollte, sind diese Erscheinungen entweder elektrischer Natur, wie die Sankt-Elmsfeuer, oder es handelt sich um bislang unbekannte anderweitige Vorgänge in der über den Sümpfen lagernden feuchten Luft.

Von sonstigen Bildungsweisen des Phosphorwasserstoffs sind hier noch zu erwähnen die Zersetzung von Phosphoraluminium durch Wasser, die Auflösung von Phosphorkupfer in Cyankaliumlösung und besonders die Spaltung von Magnesiumphosphid,  $Mg_3P_2$ , durch Wasser.

Dieses Magnesiumphosphid entsteht immer, wenn phosphathaltige Stoffe mit überschüssiger Magnesiumfeile erhitzt werden; bei reinem Calciumphosphat,  $Ca_3P_2O_8$ , verläuft die Reaktion so heftig, daß man sie durch Verdünnung mit dem doppelten Gewicht Magnesiumoxyd mäßigen muß.

Am einfachsten erhitzt man die auf einen Phosphatgehalt zu prüfende Substanz, z. B. ein Gesteinspulver oder durch Glühen entwässerte Ackererde, im Gemisch mit dem halben Gewicht Magnesiumfeile und dem gleichen Gewicht Magnesiumoxyd in einem Reagenzrohr, bis die Reaktion beendet ist,

Fig. 62.



Vorführung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff.



und taucht das noch heiße Glasrohr in Wasser. War Phosphat vorhanden, so gibt sich dies bei größeren Mengen durch das Aufpuffen von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff oder bei kleineren Mengen durch dessen äußerst intensiven Geruch kund. Doch sind Verwechslungen mit Siliciumwasserstoff nicht eben leicht zu vermeiden, sofern man nicht auf den Geruch besonders achtet.

Der feste Phosphorwasserstoff,  $P_4H_2$  oder  $P_{12}H_6$ , wurde von Schenck und dann von A. Stock näher untersucht. Er entsteht, wie erwähnt, aus dem flüssigen beim Erwärmen oder im Lichte sowie in Berührung mit starker Salzsäure oder festem Calciumchlorid neben Phosphin. Er ist eine gelbflockige Substanz, schwerer als Wasser, unlöslich in Wasser und Alkohol. Nach der Gefrierpunkterniedrigung in geschmolzenem Phosphor erscheint die kompliziertere Formel  $P_{12}H_6$  gerechtfertigt. Der Entzündungspunkt liegt bei  $200^\circ$ . Mit Kaliumchlorat oder Kupferoxyd erhitzt, verpufft er heftig.

Dieser feste Phosphorwasserstoff hat deutlich saure Eigenschaften, denn er bildet mit Ammoniak oder Piperidin Verbindungen, wie  $P_{12}H_6(C_5H_{11}N)_3$ , von dunkler Farbe. In alkoholisch wässrigen Alkalilaugen, in Mischungen von verdünnten Alkalilaugen mit Aceton löst er sich mit tieferer Farbe zu Polyphosphiden. Diese entstehen auch bei der Einwirkung der genannten Agenzien auf fein verteilten weißen oder hellroten Phosphor neben Hypophosphiten, Wasserstoff und Phosphin. Da der feste Phosphorwasserstoff nur eine schwache Säure ist, werden diese Polyphosphide schon durch Wasser wieder gespalten. Verdünnt man die roten Lösungen mit Wasser, so erhält man einen schleimigen Niederschlag, der mit Wasser kolloide gelbgefärbte Lösungen bildet. Durch Säuren wird ein Gemisch von festem Phosphorwasserstoff mit fein verteiltem hellroten Phosphor gefällt. Durch Erhitzen von  $P_{12}H_6$  entsteht weiterhin das orange gelbe  $P_9H_2$ .

### Allgemeine Bemerkung zur Namengebung.

Treten Elemente, wie z. B. der Phosphor in verschiedenen, der Wertigkeit nach scharf definierten Verbindungsstufen auf, so empfiehlt es sich, nach dem Vorschlag von A. Stock dem Elementnamen die Wertigkeit zahlenmäßig anzuschließen, wodurch die Zusammengehörigkeit verschiedener Verbindungen derselben Wertigkeitsstufe des betrachteten Elementes hervorgehoben wird. Für den Anfänger bietet dies einen sicheren Anhaltspunkt beim Formulieren chemischer Umsetzungen. Auch wird die herkömmliche Bezeichnungsweise verdeutscht und merklich vereinfacht, wie der Vergleich von Phosphor(3)-Chlorid, sprich Phosphordreischlorid, mit Phosphortrichlorid oder von Phosphor(5)-Chlorid mit Phosphorpentachlorid lehrt.

Größere Bedeutung als für die Nichtmetalle erlangt diese Schreib- und Benennungsweise für die Chemie der Metalle, wie sich dort zeigen wird.

### Verbindungen von Phosphor mit den Halogenen.

Phosphor(3)-Chlorid, Phosphortrichlorid,  $PCl_3$ , vom Siedepunkt  $+76^\circ$  und einem Erstarrungspunkt unterhalb  $-115^\circ$ , dem spez. Gew. 1,597 bei  $10^\circ$ , 1,577 bei  $20^\circ$ , wird dargestellt, indem man farblosen Phosphor in einer mit trockenem Kohlendioxyd gefüllten Retorte auf dem Wasserbad schmilzt und trockenes Chlor darüberleitet. Die Reaktionswärme nach der Gleichung:  $P + 3 Cl = PCl_3 + 76 \text{ Cal.}$



ist so bedeutend, daß das gebildete Phosphortrichlorid ohne äußere Erwärmung abdestilliert. Zur Beseitigung von mitentstandenen Pentachlorid wird nochmals über Phosphor rektifiziert.

Nach der Dampfdichte ist das Molekulargewicht zu  $\text{PCl}_3$  bestimmt und damit die Dreiwertigkeit des Phosphors in dieser Verbindung festgestellt worden.

Das Phosphortrichlorid ist eine wasserhelle, an feuchter Luft rauchende Flüssigkeit von sehr stark zu Tränen reizendem Geruch, die sich nur in sauerstofffreien Lösungsmitteln unzersetzt auflöst, mit Wasser aber in Chlorwasserstoff und phosphorige Säure zerfällt nach der Gleichung:  $\text{PCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{PO}_3\text{H}_3 + 3 \text{HCl} + 64 \text{ Cal.}$  Zur Darstellung von phosphoriger Säure auf diesem Wege nimmt man zur Mäßigung der Reaktion die Zersetzung nicht mit reinem Wasser, sondern mit rauchender Salzsäure vor. Hydroxylhaltige organische Stoffe, wie z. B. Säuren, werden vom Phosphortrichlorid in Chloride übergeführt.

Jodwasserstoff gibt Chlorwasserstoff und Jodphosphor entsprechend den verschiedenen Affinitäten von Chlor und Jod gegen Wasserstoff bzw. Phosphor.

Da nach Bindung von drei Chloratomen die Sättigung des Phosphoratoms noch nicht erreicht ist, lagert das Trichlorid viele nur teilweise gesättigte Moleküle an und bildet damit Verbindungen, wie  $\text{PCl}_3(\text{NH}_3)_5$ ,  $\text{PtCl}_4 \cdot \text{PCl}_3$ ,  $\text{PtCl}_2 \cdot \text{PCl}_3$ , welche letztere mit Alkoholen Platin-Phosphorigsäureester liefern.

Molekularer Sauerstoff wird nur langsam aufgenommen, schnell aber Ozon oder der Sauerstoff aus Chlorat, wobei das Phosphoroxychlorid,  $\text{POCl}_3$ , entsteht. Gasförmiges Chlor wird zu Phosphorpentachlorid,  $\text{PCl}_5$ , gebunden.

Phosphor(5)-Chlorid, Phosphorpentachlorid,  $\text{PCl}_5$ , vom Sublimationspunkt über  $140^\circ$ , Schmelzpunkt unter Druck  $148^\circ$ , entsteht nach Obigem auch direkt aus Phosphor und überschüssigem Chlor als gelblichweiße glänzende Kristallmasse von eigenartigem, die Schleimhäute heftig reizendem Geruche.

Die Dampfdichte entspricht nicht dem Molekulargewicht  $\text{PCl}_5$ , sondern ist ungefähr nur halb so groß, eine Tatsache, die man gegen die Annahme der Hypothese von Avogadro ins Feld führte, bis der Nachweis geliefert werden konnte, daß das Pentachlorid als Gas weitgehend dissoziiert nach der Gleichung:  $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ .

Die Farbe des Dampfes wird nämlich mit zunehmender Temperatur immer stärker gelbgrün, also der des freien Chlorgases ähnlicher, und man kann dieses auch durch Diffusion teilweise vom Phosphortrichlorid trennen sowie seine chlorierenden Wirkungen beobachten.

Nach Messungen von Cahours liegt das Dissoziationsgleichgewicht unter Atmosphärendruck

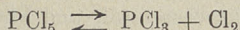
bei  $182^\circ$  zu 41,7 Proz. auf seiten der Zersetzung,

"	$250^\circ$	"	80	"	"	"	"	"
"	$390^\circ$	"	97,3	"	"	"	"	"



Bei 300° besteht demnach der Dampf fast nur noch aus Trichlorid und freiem Chlor; demgemäß werden Cadmium, Zink und Eisen in die Chloride verwandelt und selbst Gold oder Platin lassen sich so chlorieren.

**Chemisches Gleichgewicht, Massenwirkungsgesetz.** Ein solcher Gleichgewichtszustand, wie er durch die Wechselbeziehung:



ausgedrückt wird, ist nun keineswegs als ein ruhendes Gleichgewicht aufzufassen, etwa in dem Sinne, daß bei 250° 80 Proz. vom anfänglichen Pentachlorid als Trichlorid und Chlor neben den 20 Proz. Pentachlorid ohne gegenseitige Einwirkung gleichgültig nebeneinander beständen, sondern wir haben anzunehmen, daß die unter dem Antrieb der Wärmebewegung aneinander prallenden Gasmoleküle sich fortwährend umsetzen, so daß in einem gegebenen Zeitraum gleich viel Moleküle Pentachlorid in Trichlorid und Chlor zerfallen, als umgekehrt aus Trichlorid und Chlor wieder entstehen. Das einer bestimmten Temperatur entsprechende Gleichgewicht kommt demnach so zustande, daß die Geschwindigkeit des Umsatzes in einem Sinne gleich ist der Geschwindigkeit des Umsatzes im entgegengesetzten Sinne.

Nach dem Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage ist die Geschwindigkeit eines stofflichen Umsatzes bei einer gegebenen Temperatur proportional dem Produkt der Konzentrationen<sup>1)</sup> der umsatzfähigen Moleküle.

Die Geschwindigkeit des Zerfalls von Pentachlorid  $G_1$  ist demnach gleich  $\text{Konz}_{\text{PCl}_5} \cdot K_1$ , wo  $K_1$  eine Konstante bedeutet. Die Geschwindigkeit der Wiedervereinigung von Trichlorid und Chlor  $G_2$  ist gleich  $\text{Konz}_{\text{PCl}_3} \times \text{Konz}_{\text{Cl}_2} \cdot K_2$ , und da im Gleichgewichtszustande diese Geschwindigkeiten einander gleich sind, folgt

$$\text{Konz}_{\text{PCl}_5} \cdot K_1 = \text{Konz}_{\text{PCl}_3} \times \text{Konz}_{\text{Cl}_2} \cdot K_2$$

oder wenn man  $K_2 : K_1$  gleich  $K$  setzt:

$$\text{Konz}_{\text{PCl}_5} = \text{Konz}_{\text{PCl}_3} \times \text{Konz}_{\text{Cl}_2} \cdot K.$$

Als einfache Folge dieser Formulierung ergibt sich, daß durch Erhöhung der Konzentration des Trichlorids auch die des Pentachlorids wachsen muß; mit anderen Worten, daß die Dissoziation des Pentachlorids abnimmt, wenn man dem Dampf überschüssiges Trichlorid zufügt.

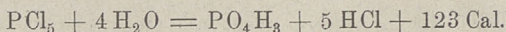
In der Tat fand Wurtz, daß Phosphorpentachlorid in einem mit Trichloriddampf erfüllten Raum größtenteils unzersetzt verdampft und fast das normale Molekulargewicht zeigt. Eine Erhöhung der Chlorkonzentration wirkt natürlich im selben Sinne, desgleichen eine Erhöhung des Druckes.

<sup>1)</sup> Beteiligt sich einer der Stoffe  $N$  mit 2 Mol. an dem Vorgang, so ist Konzentration  $N \times$  Konzentration  $N$ , also  $(\text{Konzentration } N)^2$  einzusetzen, bei 3 Mol. eines Stoffes  $M$ ,  $(\text{Konzentration } M)^3$  usw.



Mit sinkender Temperatur geht die Dissoziation nach einem von van 't Hoff mathematisch scharf formulierten Gesetz zurück, und beim Erkalten findet man das Pentachlorid wieder in seinen glänzenden Kristallen zurückgebildet vor.

Mit 1 Mol Wasser liefert das Phosphorpentachlorid das Phosphoroxychlorid,  $\text{POCl}_3$ , mit hinreichenden Mengen Wasser erfolgt der sehr energische Umsatz zu Chlorwasserstoff und Phosphorsäure:

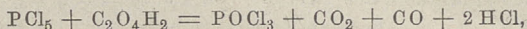


Dieser Austausch von Chlor gegen Sauerstoff ist aber nicht auf das Wasser beschränkt, sondern findet auch mit weitaus den meisten, Hydroxylgruppen oder Sauerstoff enthaltenden Stoffen statt. So zerfließt das Pentachlorid in Schwefeldioxydgas zu Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid, Schwefeltrioxyd wird in Pyrosulfurylchlorid, Schwefelsäure in Chlorsulfonsäure übergeführt.

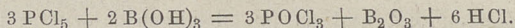
Von besonderer Bedeutung ist das Verhalten organischer Sauerstoffverbindungen gegen das Pentachlorid.

Säuren liefern die Säurechloride, z. B.  $\text{CH}_3\text{—COOH}$  gibt  $\text{CH}_3\text{—COCl}$ , Aldehyde und Ketone geben die zugehörigen Dichloride: z. B.  $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$  gibt  $\text{CH}_3\text{—CCl}_2\text{—CH}_3$ , Alkohole gehen in die gechlorten Kohlenwasserstoffe über, z. B.  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{OH}$  in  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{Cl}$ .

Das Phosphoroxychlorid,  $\text{POCl}_3$ , vom Siedep.  $107,2^\circ$ , Schmelzp.  $-1,5^\circ$ , dem spez. Gew. 1,7 bei  $10^\circ$ , entsteht nach dem Vorausgehenden bei unvollständigem Umsatz von Pentachlorid mit Wasser. Am besten läßt man wasserfreie Oxalsäure einwirken:



oder man setzt das Pentachlorid mit kristallisierter Borsäure um:



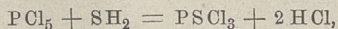
Auch aus Trichlorid und Sauerstoff entsteht das Oxychlorid, z. B. nach:  $3 \text{PCl}_3 + \text{KClO}_3 = 3 \text{POCl}_3 + \text{KCl}$ , sowie aus Pentachlorid und Phosphorpentoxyd:  $3 \text{PCl}_5 + \text{P}_2\text{O}_5 = 5 \text{POCl}_3$ .

Das Phosphoroxychlorid ist eine stark lichtbrechende, farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die dem Trichlorid sehr ähnlich riecht und sich mit sauerstoffhaltigen organischen Stoffen meist ruhiger und glatter umsetzt als das Pentachlorid.

Wasser führt, wie nach Obigem zu erwarten steht, in Phosphorsäure und Chlorwasserstoff über.

Das Pyrophosphorylchlorid,  $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ , siedet nur unter Zersetzung bei  $210$  bis  $215^\circ$ , entsteht bei der Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf stark gekühltes Phosphortrichlorid, desgleichen aus Phosphoroxychlorid und Phosphorpentoxyd bei  $200^\circ$ , zerfällt aber bei der Destillation teilweise in diese Bestandteile.

Das Phosphorsulfochlorid,  $\text{PSCl}_3$ , vom Siedep.  $125^\circ$  und dem spez. Gew. 1,63 bei  $22^\circ$ , entsteht aus Phosphortrichlorid und Schwefel bei  $130^\circ$ , aus Phosphorpentachlorid und Schwefelwasserstoff:



sowie aus Schwefelkohlenstoff, Schwefelantimon und vielen anderen Sulfiden unter der Einwirkung von Phosphorpentachlorid. Der Dampf verbrennt nur schwierig; mit Wasser wird das Sulfochlorid in der Kälte langsam, in der Hitze rasch zersetzt in Phosphorsäure, Schwefelwasserstoff und Salzsäure.



Die Bromide des Phosphors sind den Chloriden so ähnlich, daß eine besondere Besprechung hier unterbleiben kann. Auch das Phosphorfluorür,  $\text{PF}_3$ , farbloses, an der Luft rauchendes Gas vom Siedep.  $-95^\circ$ , dargestellt aus Phosphortrichlorid und Arsentrifluorid, sowie das Pentafluorid,  $\text{PF}_5$ , vom Siedep.  $-75^\circ$ , aus Phosphorpentachlorid und Arsentrifluorid erhältlich, bieten nichts wesentlich Neues.

Dagegen verhält sich das Jod gegen Phosphor insofern eigenartig, als kein Pentajodid entsteht, aber eine niedrigere Verbindung  $\text{P}_2\text{J}_4$  neben dem Trijodid,  $\text{PJ}_3$ , auftritt.

Das Phosphorjodür,  $\text{P}_2\text{J}_4$ , entsteht aus den Elementen unter starker Wärmeentwicklung, die man mäßigt durch die Gegenwart von Schwefelkohlenstoff, der zugleich als Lösungsmittel dient. Nach dem Eindunsten der Lösung erhält man orangefarbene dünne Prismen vom Schmelzp.  $110^\circ$ , die mit wenig Wasser Jodphosphonium und festen Phosphorwasserstoff, bei mehr Wasser aber phosphorige Säure, Jodwasserstoff und Phosphorwasserstoff geben.

Das Phosphortrijodid,  $\text{PJ}_3$ , auf demselben Wege, aber mit größerer Jodmenge dargestellt, bildet dunkelrote säulenförmige Kristalle vom Schmelzp.  $61^\circ$ . Sein Zerfall mit Wasser liefert neben phosphoriger Säure und etwas gelber, flockiger Ausscheidung Jodwasserstoff, der auf diesem Wege am besten dargestellt wird.

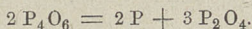
### Oxyde des Phosphors.

Von diesen tritt bei langsamer Oxydation des gelben Phosphors an der Luft zunächst das Oxyd  $\text{P}_4\text{O}_6$ , auch Phosphortrioxyd genannt, auf. Neben Phosphorpentoxyd entsteht dieser Körper beim Verbrennen von Phosphor in einem trockenen, zur vollen Oxydation nicht ausreichenden Luftstrom.

Zur Trennung der beiden Produkte läßt man den Rauch durch ein auf  $60^\circ$  gehaltenes Messingrohr streichen, in dessen Mitte sich ein Pfropfen aus Glaswolle befindet. Dieser hält das Pentoxyd zurück, während das Trioxyd schließlich in einer gekühlten Vorlage aufgefangen wird (Thorpe und Tutton).

Krafft und Neumann erhielten das Trioxyd aus Phosphortrichlorid und phosphoriger Säure und reinigten das Produkt durch Sublimieren im Vakuum.

Das Trioxyd bildet wachsähnliche, weiche, schneeweiße, monokline Kristalle vom Schmelzp.  $22,5^\circ$  und dem Siedep.  $173,1^\circ$ . Nach der Dampfdichte und der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol entspricht das Molekulargewicht der Formel  $\text{P}_4\text{O}_6$ . Oberhalb  $210^\circ$  findet Zerfall statt in freien Phosphor und das Tetroxyd  $\text{P}_2\text{O}_4$ :



Auch am Licht findet diese Reaktion statt unter Rotfärbung.

Wie schon beim Leuchten des Phosphors besprochen wurde, sendet dieses Trioxyd beim Umsatz mit dem Wasserdampf der Luft Lichtstrahlen aus und wirkt dabei auf die Luft ionisierend, so daß ein Elektroskop durch diese „Phosphorluft“ entladen wird.

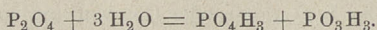
Der Zerfall mit kaltem Wasser ist sehr kompliziert, mit heißem Wasser und konzentrierten Alkalilaugen verläuft die Umsetzung sehr heftig und es entstehen Phosphor, Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure.

Bei  $70^\circ$  fängt das Trioxyd an der Luft Feuer und verbrennt zu  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Das Trioxyd ist fast so giftig wie der farblose Phosphor selbst. Es lagert sich leicht an ungesättigte Kohlenwasserstoffe an unter Bildung der Olefinphosphoroxysäure von Willstätter.

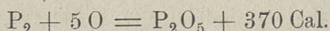
Phosphortetroxid,  $\text{P}_2\text{O}_4$ , entsteht aus dem vorerwähnten Gemisch von Trioxyd und Pentoxyd im Vakuum bei  $290^\circ$  neben einem roten Phosphorsuboxyd als farblose, stark glänzende Kristallmasse (tetragonales System).



In Wasser löst sich dieses sehr hygroskopische Tetroxyd zu phosphoriger Säure und Phosphorsäure:



Das Phosphor(5)-Oxyd, Phosphorpentoxyd,  $\text{P}_2\text{O}_5$ <sup>1)</sup>, auch Phosphorsäureanhydrid genannt, entsteht als vollständiges Oxydationsprodukt des Phosphors immer, wenn dieser bei genügender Luft- oder Sauerstoffzufuhr verbrennt, und zwar unter außerordentlich starker Wärmeentwicklung:



Wegen der sehr starken Rauchentwicklung bei der Verbrennung wird roter Phosphor auch in Artilleriegeschossen und Wurfminen verwendet.

In der Technik stellt man das Pentoxyd durch Verbrennung des Phosphors in eisernen Trommeln dar, z. B. im Apparat von Grabowski, der ein kontinuierliches Arbeiten gestattet.

Das Phosphorpentoxyd ist ein weißes, schneeeartiges, geruchloses Pulver, das, ohne zu schmelzen, bei 250° sich ziemlich schnell verflüchtigt und an kühleren Stellen sich in stark lichtbrechenden monoklinen Kristallen ansetzt.

Erhitzt man das Pentoxyd im geschlossenen Raum auf 440°, so nimmt unter Polymerisation die Flüchtigkeit stark ab und das Oxyd wird pulverig amorph. Bei Rotglut wird die Masse glasig und schmilzt dann. Gegen die Weißglut hin verdampft auch dieses Glas und scheidet dann beim Erkalten aus dem Dampf wieder das kristallisierte Pentoxyd ab.

Infolge dieser Polymerisierbarkeit bei höheren Temperaturen sind die Handelsprodukte nicht immer gleichartig; insbesondere sind die glasigen Sorten weniger wirksame Trocknungsmittel.

Das Phosphorpentoxyd phosphoresziert auch im reinsten Zustande nach Belichtung mit grünem Lichtschein, und zwar um so stärker, je tiefer die Temperatur ist. Bei — 180° ist dieses Leuchten glänzend hell, wenn man vorher auf das Objekt die Strahlen von brennendem Magnesium hat fallen lassen.

Durch Kohle wird das Pentoxyd bei hoher Temperatur zu Phosphor reduziert, mit Oxyden, wie  $\text{Na}_2\text{O}$ , erfolgt bei 100°, mit  $\text{BaO}$  bei 250° heftige Reaktion unter Phosphatbildung.

Die wichtigste Eigenschaft des Phosphorpentoxyds ist seine Fähigkeit, mit äußerster Begierde Wasser aufzunehmen, um in Metaphosphorsäure,  $(\text{PO}_3\text{H})_n$ , überzugehen.

Man kann mittels Phosphorpentoxyd auch noch die geringsten Spuren vom Wasserdampf aus Gasen herausholen. Deshalb füllt man Exsikkatoren, in denen man völlige Trocknung erreichen will, am besten mit Pentoxyd.

<sup>1)</sup> Streng genommen müßte man dieses Oxyd  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  formulieren, weil nach der Dampfdichte keine kleineren Moleküle nachgewiesen werden konnten.



Wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Substanzen vermag es Wasser zu entziehen und liefert so z. B. die Säureanhydride:  $\text{N}_2\text{O}_5$  aus  $\text{NO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_3$  aus  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . Sehr häufig macht man in der organischen Chemie von dieser wasserentziehenden Wirkung Gebrauch. Wie weit diese gehen kann, zeigt besonders auffällig die Bildung von Kohlensuboxyd,  $\text{OC}:\text{C}:\text{CO}$ , aus Malonsäure,  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ , nach Diels.

### Säuren des Phosphors.

Diese enthalten wie die Salpetersäure und die Schwefelsäure Wasserstoff durch Vermittelung von Sauerstoff an das Nichtmetall gebunden.

Die Phosphorsäure,  $\text{PO}_4\text{H}_3$ , auch Orthophosphorsäure genannt zur Unterscheidung von ihren Entwässerungsprodukten, Acidum phos-

phoricum der Pharmakopöa, hat die Struktur  $\text{P} \begin{array}{c} \text{--- O} \\ \text{--- O---H} \\ \text{--- O---H} \\ \text{--- O---H} \end{array}$ , denn sie ent-

steht aus dem Pentachlorid und Wasser nach der Gleichung:



also dadurch, daß die fünf Chloratome mit dem Wasser 5 Mol. Chlorwasserstoff bilden und die aus den vier zersetzten Wassermolekülen verbleibenden Reste, nämlich drei einwertige Hydroxylgruppen und ein zweiwertiges Sauerstoffatom, sich an den Phosphor binden. Bestätigt wird diese Strukturformel noch durch die Tatsache, daß alle drei Wasserstoffatome der Phosphorsäure in umkehrbarer Weise durch Metalle ersetzt werden können, was nur dann möglich erscheint, wenn diese drei Wasserstoffatome nicht direkt an Phosphor, sondern unmittelbar an Sauerstoff gebunden sind. Zwar kann auch der an Phosphor gebundene Wasserstoff des Phosphorwasserstoffs durch Metalle ersetzt werden, aber nur durch einige Schwermetalle, wie Silber, Kupfer, Quecksilber, nicht durch Alkali- oder Erdalkalimetalle und nicht auf eine in wässriger Lösung umkehrbare Weise. Mit anderen Worten läßt sich dies so ausdrücken: In der Phosphorsäure sind alle drei Wasserstoffatome ionisierbar, während direkt an Phosphor gebundener Wasserstoff keine Ionen zu bilden vermag.

Zur technischen Darstellung nicht völlig reiner Phosphorsäure entzieht man dem phosphorsauren Kalk,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , den Kalk mittels Schwefelsäure, indem man 100 Tle. weißgebrannte Knochen längere Zeit mit einer Lösung von 96 Tln. konzentrierter Schwefelsäure in 1500 Tln. Wasser schüttelt. Dann trennt man das Calciumsulfat von der Lösung, dampft diese ein und fällt den Rest des Calciumsulfats durch erneuten Zusatz von 15 Tln. konzentrierter Schwefelsäure. Das Filtrat von dieser Fällung wird völlig eingedampft und so lange erhitzt, bis die überschüssige Schwefelsäure verdampft ist, wobei aber ein Teil der Phosphorsäure unter Wasserverlust in die Pyrosäure,  $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$ , übergeht. Um diese in die Orthosäure zurückzuverwandeln, gibt man neuerdings 100 Tle. Wasser hinzu und dampft nur so weit ein, bis die Temperatur



der Flüssigkeit  $150^{\circ}$  erreicht hat. Solche Phosphorsäure aus Knochen, wie sie schon Gahn auf Scheeles Veranlassung hin im Jahre 1777 darstellte, enthält aber immer etwas Magnesium, meist auch noch Spuren von Calcium.

Reine Phosphorsäure stellt man aus Phosphorpentoxyd durch Kochen mit Wasser und Eindampfen bis  $190^{\circ}$ , aus Phosphorpentachlorid und Wasser (s. oben) oder vorteilhafter durch Oxydation von Phosphor mit Salpetersäure dar. Hierzu wird 1 Tl. farbloser Phosphor in einer Retorte am Rückflußkühler mit 16 Tln. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 gekocht. Stärkere Salpetersäure wirkt zu heftig ein und kann sogar zu Explosionen führen.

Nach der Auflösung des Phosphors dampft man in einer Porzellanschale bis  $120^{\circ}$  ein, gibt zur völligen Oxydation von noch vorhandener phosphoriger Säure 2 Tle. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 zu und dampft wieder ein, bis die Temperatur von  $150^{\circ}$  erreicht ist. Weil die Phosphorsäure oberhalb  $120^{\circ}$  Porzellan angreift, nimmt man hier wie in den vorausgehenden Fällen die letzte Konzentrierung in einer Platin- oder Goldschale vor. War der Phosphor oder die zur Zersetzung des Calciumphosphats verwendete Schwefelsäure arsenhaltig, so muß man dieses vor dem Eindampfen mit Schwefelwasserstoff als Sulfid abtrennen.

Die bei  $150^{\circ}$  erhaltene Phosphorsäure ist zunächst sirupförmig, erstarrt aber allmählich oder schnell nach Animpfen mit einem fertigen Kriställchen zu klaren, harten, rhombischen Kristallen, die bei  $38,6^{\circ}$  schmelzen.

Die kristallisierte Phosphorsäure löst sich zum Unterschied von der Schwefelsäure nur mit geringer Wärmeentwicklung (2,7 Cal.) in Wasser auf und mischt sich wie die Schwefelsäure damit in jedem Verhältnis. Sie wirkt viel weniger ätzend als die Schwefelsäure, verkohlt Zucker oder Cellulose zunächst nicht, löst aber auch diese letztere leicht auf und führt sie bei gewöhnlicher Temperatur langsam in amyloidähnliche Abbauprodukte über.

Sie ist eine entschieden schwächere Säure als Salpetersäure oder Schwefelsäure; weil sie aber weniger flüchtig ist als diese, so treibt sie dieselben in der Hitze aus ihren Salzen aus. Wegen ihrer milden sauren Natur dient sie vielfach als Ersatz für Weinsäure oder Zitronensäure als Säuerungsmittel, z. B. für Limonaden.

### Salzbildung der Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure, d. h. ihre drei Wasserstoffatome sind durch Metalle ersetzbar. Diese Salze nennt man nach der Zahl der ersetzten Wasserstoffatome, nämlich primäre, wenn das erste Wasserstoffatom ersetzt ist, z. B. in  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ ; sekundäre, wenn auch das zweite Wasserstoffatom ersetzt ist, z. B. in  $\text{PO}_4\text{HNa}_2$ ; tertiäre, wenn auch das dritte Wasserstoffatom ersetzt ist, z. B. in  $\text{PO}_4\text{Ag}_3$  oder  $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$ .



Entsprechend dieser in der Ersetzbarkeit durch Metalle sich kundgebenden Beweglichkeit können alle drei Wasserstoffatome der Phosphorsäure als Ionen auftreten, doch ist die Ionisation nicht groß und die Abspaltung der drei Wasserstoffatome erfolgt stufenweise. Während die Dissoziation des ersten Wasserstoffatoms der Spaltung einer mittelstarken Säure entspricht, ist das zweite so wenig dissoziiert, daß eine vollständige Neutralisation nicht mehr zu erreichen ist; die Abspaltung des dritten Wasserstoffions wird nur durch großen Überschuß an Hydroxylionen, d. h. in stark alkalischen Lösungen, herbeigeführt. Dies macht sich beim Neutralisieren der Säure durch Laugen sehr deutlich bemerkbar.

Gibt man zu verdünnter wässriger Phosphorsäure Methylorange, so wird dieses gerötet wie von einer ausgesprochenen Säure. Läßt man langsam Natronlauge zufließen, so schlägt das Methylorange von Rot nach Gelb um, sobald 1 Mol NaOH auf 1 Mol  $\text{PO}_4\text{H}_3$  trifft, was dem primären Natriumphosphat,  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$ , entspricht. Weil das Methylorange von Rot nach Gelb umschlägt, wenn die Konzentration der Wasserstoffionen unter  $1/10\,000$ <sup>1)</sup> sinkt, d. h. wenn in 10 000 Liter der Lösung weniger als 1 g Wasserstoffionen vorhanden sind, folgt daraus, daß das primäre Natriumphosphat nur sehr wenig im Sinne der Iongleichung:  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na} \rightleftharpoons \text{PO}_4\text{H}'' + \text{Na}^+ + \text{H}^+$  und fast nur in  $\text{PO}_4\text{H}_2'$ - und  $\text{Na}^+$ -Ionen dissoziiert ist.

Setzt man nun einige Tropfen Phenolphthalein hinzu, so wird dieses nicht gerötet, wohl aber dann, wenn neuerdings noch so viel Natronlauge zugesetzt worden ist, als dem sekundären Salz,  $\text{PO}_4\text{HNa}_2$ , entspricht. Diese beginnende Färbung des Phenolphthaleins liegt bei einer Konzentration der Wasserstoffionen  $= 1/100\,000\,000$ , also da, wo nur noch 1 g Wasserstoffion auf 100 Millionen Liter Wasser trifft.

Daraus folgt, daß das dritte und letzte Wasserstoffatom nicht mehr sauer wirkt. Gibt man aber noch mehr Lauge hinzu, so daß schließlich 3 Mol NaOH auf 1 Mol  $\text{PO}_4\text{H}_3$  treffen, so hat man die sehr stark alkalische, d. h. freie Hydroxylionen enthaltende Lösung des tertiären Phosphats,  $\text{PO}_4\text{Na}_3$ . Diese Hydroxylionen stammen aus dem Salz infolge von Hydrolyse nach:  $\text{PO}_4\text{Na}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PO}_4\text{Na}_2\text{H} + \text{NaOH}$ .

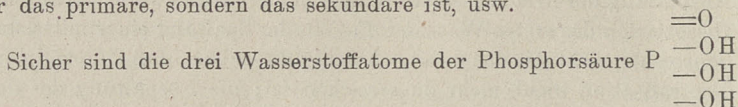
Aus dem Alkaliverbrauch, den der Übergang vom primären zum sekundären Salz erfordert, kann man auf die Menge der vorhandenen Phosphorsäure schließen, wovon man in der Maßanalyse Gebrauch macht.

Weil die drei Wasserstoffatome der Phosphorsäure unter sehr verschiedenen Bedingungen sich gegen Alkalilaugen betätigen, könnte man auf die Annahme verfallen, daß die drei Wasserstoffatome von vornherein verschieden beweglich und mithin verschieden gebunden seien. Vor einer solchen Folgerung, die in ähnlichen Fällen stufenweiser Ersetzbarkeit schon oftmals gezogen wurde, muß hier nachdrücklich gewarnt werden. Die Unrichtigkeit ergibt sich ohne weiteres, wenn man

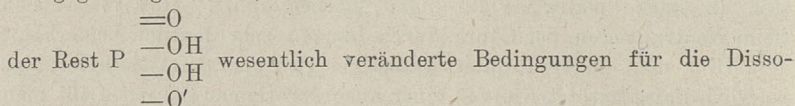
<sup>1)</sup> Diese Zahlen sind dem Lehrbuch der physikalischen Chemie von W. Nernst entnommen.



berücksichtigt, daß die Phosphorsäure, wenn sie in das primäre Salz übergegangen ist, nicht mehr die ursprüngliche Säure ist, und daß das primäre Salz, wenn es in das sekundäre Salz übergegangen ist, nicht mehr das primäre, sondern das sekundäre ist, usw.



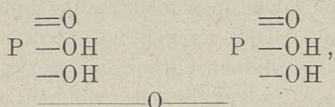
völlig gleich gebunden, wenn aber eines abdissoziiert ist, dann bietet



wesentlich veränderte Bedingungen für die Dissoziation des zweiten usw.

Die Salze der Phosphorsäure werden im einzelnen bei den betreffenden Metallen besprochen werden; doch sollen als besonders charakteristisch hier schon erwähnt werden: das tertiäre Calciumphosphat,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , als wesentlicher Bestandteil der Knochenasche, das mittels ammoniak-salmiakhaltiger Magnesiumchloridlösung fällbare, für die analytische Bestimmung der Phosphorsäure wichtige Magnesiumammoniumphosphat,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , das auch bei deutlich saurer Reaktion noch fällbare gelbe tertiäre Silberphosphat,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , und schließlich noch das aus salpetersaurer Ammonmolybdatlösung als gelber kristalliner Niederschlag sich abscheidende phosphormolybdänsaure Ammonium,  $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3 \cdot 12\text{MoO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Insbesondere das letztgenannte Salz dient zur Erkennung von Phosphorsäure auch noch in sehr starker Verdünnung.

Erhitzt man die Phosphorsäure auf  $213^\circ$ , so geht sie binnen einer Stunde vollständig über in die Pyrophosphorsäure:



indem unter Wasserabspaltung ein teilweises Anhydrid entsteht. Der Name Pyrosäure soll andeuten, daß durch Hitze, Feuer ( $\pi\upsilon\rho$  auf Griechisch) dieser Übergang herbeigeführt wurde.

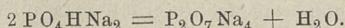
Da sich hierbei eine weitergehende, zu Metaphosphorsäure führende Entwässerung nicht ganz vermeiden läßt, stellt man reine Pyrophosphorsäure besser aus dem beim Glühen von sekundärem Natriumphosphat entstehenden Natriumpyrophosphat her, indem man dieses in Wasser löst und mittels Bleiacetat das schwer lösliche Bleipyrophosphat ausfällt, das schließlich durch Schwefelwasserstoff zu Schwefelblei und einer wässrigen Lösung der Pyrophosphorsäure zersetzt wird, die man im Vakuum bei niedriger Temperatur konzentriert.

Die wässrige Lösung der Pyrophosphorsäure reagiert stark sauer und gibt zum Unterschied von der Orthophosphorsäure ein weißes Silbersalz. Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt die Pyrosäure langsam Wasser auf und geht in die Orthophosphorsäure über. Durch 20 Minuten langes Kochen der mit etwas Salz- oder Salpetersäure angesäuerten Lösung ist diese Umwandlung vollständig.



Die wasserfreie Säure ist eine farblose, glasige Masse, die erst nach monatelangem Stehen bei  $-10^{\circ}$  im Exsikkator in mikroskopische Nadelchen übergeht. Der Schmelzpunkt dieser kristallinen Masse liegt bei ungefähr  $65^{\circ}$ .

Von den Salzen der Pyrophosphorsäure kennt man zwei Reihen, nämlich sekundäre  $P_2O_7H_2Me_2$  und quaternäre  $P_2O_7Me_4$ . Von den letzteren entsteht z. B. das Natriumsalz durch Erhitzen des sekundären Natriumphosphats auf  $240^{\circ}$ :



Diese quaternären Alkalisalze reagieren schwach alkalisch und werden durch Wasser erst bei  $280^{\circ}$  in die sekundären Orthophosphate zurückverwandelt.

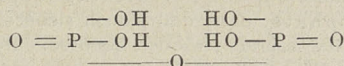
Gibt man zu den Lösungen der Alkalipyrophosphate Zink-, Blei-, Kupfer-, Silber-, Quecksilber- oder Eisensalze, so entstehen Niederschläge, die sich bei Überschuß von Alkalipyrophosphat wieder auflösen, indem komplexe Salze entstehen, in denen das Verhalten der Schwermetalle insofern verändert ist, als sie trotz deutlich alkalischer Reaktion nicht als Hydroxyde ausfallen. Das alkalische pyrophosphorsaure Eisenwasser wurde früher in der Medizin als Eisenpräparat gebraucht.

Erhitzt man die Pyrophosphorsäure über  $300^{\circ}$  in einer Goldschale oder auch (allerdings weniger zweckmäßig, weil etwas Platin aufgenommen wird) in einer Platinschale, so verliert sie Wasser und geht in Metaphosphorsäure,  $(PO_3H)_n$ , über.

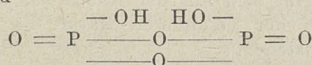
Metaphosphorsäure,  $(PO_3H)_n$ , auch glasige Phosphorsäure, Phosphorglas, Acidum phosphoricum glaciale genannt, ist keine einheitliche Substanz; denn je nach der Art des Erhitzens zeigt die Schmelze wechselndes Verhalten, weil die Wasserabspaltung in verschiedener Weise erfolgen kann. Zunächst ist es unwahrscheinlich, daß das einfache Anhydrid der Ortho-

phosphorsäure, nämlich  $P \begin{array}{c} = O \\ = O \\ - OH \end{array}$ , entsteht, weil die zuerst gebildete Pyro-

phosphorsäure 2 At. Phosphor durch Sauerstoff verkettet enthält:



und demgemäß die weitere Abspaltung von Wasser voraussichtlich innerhalb dieses Moleküls etwa zu



führen wird. Oder es treten zwischen 2 Mol. Pyrophosphorsäure 2 Mol. Wasser aus und es entsteht die vierfache Metasäure,  $(PO_3H)_4$ .

Sodann läßt die glasige amorphe Beschaffenheit der aus dem Schmelzfluß erstarrten Metaphosphorsäure den Schluß ziehen, daß es sich hier um ein Gemisch meist hochmolekularer Säuren handelt, die zwar stöchiometrisch dieselbe Zusammensetzung  $PO_3H$  haben, deren Moleküle aber verschieden groß sind. Deshalb schreiben wir die allgemeine Formel  $(PO_3H)_n$ .

Geht man mit dem Erhitzen bis nahe an beginnende Rotglut, so sinkt der Wassergehalt der Schmelze noch unter den der Formel  $(PO_3H)_n$  entsprechenden herab und schließlich verdampft diese Masse, ohne in Phosphorsäureanhydrid überzugehen.

Hat man die Schmelze nur so lange auf  $350^{\circ}$  erhitzt, bis die Zusammensetzung  $(PO_3H)_n$  erreicht ist, dann erscheint die Metaphosphorsäure als klebrige Substanz, die an der Luft leicht zerfließt. Ähnlich verhält sich die aus Phosphorpentoxyd durch Zerfließen an feuchter Luft entstandene Masse.

Die wässrige Lösung, die man auch aus Phosphorpentoxyd und Eiswasser bereiten kann, reagiert stark sauer, koaguliert zum Unterschied von Ortho- oder Pyrophosphorsäure Hühnereiweiß, fällt Chlorbaryum auch in



sauren Lösung und gibt nach annäherndem Neutralisieren mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag.

Bei längerem Stehenlassen der wässrigen Lösung erfolgt Wasseraufnahme, wobei zunächst teilweise Bildung von Pyrophosphorsäure und schließlich vollständiger Übergang in Orthophosphorsäure eintritt. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird diese Hydratisierung in ein bis zwei Stunden erreicht.

Die Salze der Metaphosphorsäure erhält man außer durch Neutralisation der freien Säure auch durch Erhitzen der primären Phosphate oder der sauren Pyrophosphate. Je nach der Natur der betreffenden Base und der Art des Erhitzens enthalten diese Salze verschiedene Säuren, wie nach dem Vorausgehenden zu erwarten ist.

Fleitmann und Henneberg unterscheiden die folgenden Salzreihen:

Dimetaphosphate, aus dem beim Erhitzen von Phosphorsäure mit Bleioxyd auf  $400^0$  erhaltenen Bleisalz darstellbar.

Trimetaphosphat entsteht aus primärem Natriumphosphat oder Phosphorsalz,  $\text{PO}_4\text{HNaNH}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , bei vorsichtigem Entwässern. Dieses Natriumsalz,  $(\text{PO}_3\text{Na})_3$ , kristallisiert aus wässriger Lösung sehr gut. Geschmolzen dient es als Phosphorsalzperle zum Lösen von Metalloxyden, die dieser charakteristische, zur analytischen Erkennung der Metalle geeignete Färbungen erteilen: z. B. Kupfersalze in der Oxydationsflamme grünblau, Mangansalze desgleichen violett, Kobaltsalz desgleichen blau, Uransalz grünlichgelb, während in der Reduktionsflamme Titan amethyst, Vanadin grün, Niob braun, Molybdän und Wolfram blau färben und Chromoxyd unabhängig vom Sauerstoffgehalt der Flamme eine grüne Perle liefert.

Da aber das Erhitzen in der Phosphorsalzperle meist längere Zeit fortgesetzt wird, so entstehen nach einiger Zeit Salze der Oktometaphosphorsäure,  $(\text{PO}_3)_8\text{Na}_2\text{Me}''_8$ , von denen das Magnesium, Mangan, Kobalt, Nickel oder Zink enthaltende Natriumsalz in deutlich ausgebildeten regulären Kristallen erhalten worden ist.

Ferner wurden unterschieden Tetrametaphosphate, Penta-, Hexa- und Dekametaphosphate, ohne daß jedoch sichere Beweise für die Molekulargröße dieser Glieder erbracht werden konnten. Dementsprechend kamen Tammann einerseits, Wiesler und Warschauer andererseits zu wesentlich anderen Reihen.

Mit Sicherheit ergibt sich nur der Nachweis, daß je nach der Art des Erhitzens und je nach der besonderen Natur der Base verschiedenartige Metaphosphorsäuren entstehen.

Zudem kann man durch Zusammenschmelzen von Meta- und Pyrophosphat noch Salze einer Tetraphosphorsäure,  $\text{P}_4\text{O}_{13}\text{H}_6$ , und einer Triphosphorsäure,  $\text{P}_3\text{O}_{10}\text{H}_5$ , erhalten.

Die Unterphosphorsäure,  $\text{P}_2\text{O}_6\text{H}_4$ , oder nach Rosenheim  $\text{PO}_3\text{H}_2$ , wurde von Salzer unter den Produkten der langsamen Oxydation des Phosphors an feuchter Luft aufgefunden.

Zur Darstellung verteilt man kleine Phosphorstückchen, gemischt mit Glasscherben, auf Tellern mit etwas Wasser, stellt sie unter eine große, oben tubulierte Glasglocke und läßt durch die obere Öffnung die Luft eintreten. Bei  $20^0$  sind in drei bis vier Tagen schon erhebliche Mengen Unterphosphorsäure entstanden.

Nach Rosenheim und Pinsker wird gelber Phosphor mit einer sauren Kupfernitratlösung erwärmt, bis die stürmische Reaktion vorüber ist, oder man oxydiert Kupferphosphid in 1- bis 2proz. Schwefelsäure als Anode.

Zur Abscheidung wird mit Soda annähernd neutralisiert oder besser noch mit Natriumacetat übersättigt, worauf das schwer lösliche saure Natriumsalz,  $(\text{PO}_3\text{HNa})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , auskristallisiert.



Zur Molekulargewichtsbestimmung der Unterphosphorsäure stellten Rosenheim und Pinsker aus dem Silbersalz und Benzyljodid das Benzylsubphosphat dar und fanden dessen Molekulargewicht durch Bestimmung der Siedepunkterhöhung in Äther der einfachen Formel  $\text{PO}_3(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$  entsprechend. Da aber die Säure und ihre Salze in wässriger Lösung unter Assoziation zur Bildung größerer Moleküle neigen, wie sich aus dem gut kristallisierten Natriumsalz,  $\text{P}_2\text{O}_6\text{Na}_3\text{H} + 9\text{H}_2\text{O}$ , ergibt, mag die ältere Formel  $\text{P}_2\text{O}_6\text{H}_4$  noch beibehalten werden, allerdings mit dem Hinweis, daß auch die einfacheren Moleküle  $\text{PO}_3\text{H}_2$  auftreten können. Vielleicht liegt hier ein ähnlicher Fall von leicht umkehrbarer Polymerisation und Dissoziation vor wie in dem berühmtesten Beispiel der organischen Chemie, nämlich dem Triphenylmethyl,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \dots$

Die freie Säure bildet rhombische Kristalle,  $\text{P}_2\text{O}_6\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , reagiert stark sauer, gehört aber doch nur zu den schwächeren Säuren, sofern man die Leitfähigkeit berücksichtigt. Das Natriumsalz,  $\text{P}_2\text{O}_6\text{Na}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , reagiert alkalisch.

Sehr bemerkenswert ist die Fähigkeit der Unterphosphorsäure, gemischte Salze zu bilden, die außer Alkali noch Zink, Kupfer, Mangan usw. enthalten.

Das Thoriumsubphosphat ist auch in stark salzsaurer Flüssigkeit unlöslich und eignet sich ganz vortrefflich zur quantitativen Trennung des Thoriums von den anderen Metallen der seltenen Erden. Titansäure, Zirkonium- und Cerisalze werden gleichfalls gefällt; aber nach der Reduktion zum Cerosalz bzw. nach der Oxydation des Titans mittels Wasserstoffperoxyd bleiben diese Elemente gelöst und die Zirkonerde kann man wegen ihrer Löslichkeit in Oxalsäure leicht vom Thorium trennen.

Die Unterphosphorsäure enthält nur teilweise oxydierten Phosphor und sollte deshalb reduzierend wirken. Doch ist sie nicht instande, Gold- oder Silberoxyd zu reduzieren, sie wird auch von Wasserstoffperoxyd oder Chromsäure nicht oxydiert.

Gibt man zu der mit Schwefelsäure stark angesäuerten Lösung etwas Permanganat, so bleibt die Rotfärbung lange Zeit bestehen. Erst beim Kochen tritt plötzlich Entfärbung auf und dann reduziert die Unterphosphorsäure schnell weitere Mengen Permanganat, bis sie in Phosphorsäure übergegangen ist.

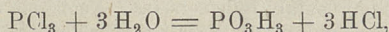
Diese Beständigkeit gegen Oxydationsmittel bei gewöhnlicher Temperatur und die plötzliche Reduktionswirkung in der Nähe des Siedepunktes des Wassers bestätigen die Annahme, daß die Unterphosphorsäure die Struktur  $(\text{HO})_2\text{OP} - \text{PO}(\text{OH})_2$  besitzt, aber in die einfacheren ungesättigten und demgemäß reduzierend wirkenden Moleküle  $\text{PO}_3\text{H}_2$  zerfallen kann.



Die phosphorige Säure,  $\text{H} - \text{P} - \text{OH}$ , entsteht bei der lang-



samen Oxydation des Phosphors an feuchter Luft neben Phosphorsäure und Unterphosphorsäure, doch gebraucht man zur Reindarstellung die Zersetzung von Phosphortrichlorid mit Wasser:



oder man zersetzt das Phosphortrichlorid statt durch Wasser mittels Oxalsäure:  $\text{PCl}_3 + 3\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 = \text{PO}_3\text{H}_3 + 3\text{CO}_2 + 3\text{CO} + 3\text{HCl}$ . Sie bildet eine farblose kristalline Masse vom Schmelzp.  $71^\circ$ , die in wässriger Lösung stark sauer reagiert.

Nach der Darstellungsweise aus Phosphortrichlorid und Wasser sollte man erwarten, daß die drei Chloratome einfach durch drei Hydroxylgruppen



ersetzt werden und so eine dreibasische Säure  $\text{P} - \text{OH}$  zustande kommt.





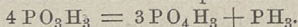
Aber die phosphorige Säure wirkt nur zweibasisch, enthält also nur zwei Hydroxylgruppen, und durch Überführung in organische Verbindungen,

= O  
wie  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{P} - \text{OC}_2\text{H}_5$ , läßt sich nachweisen, daß ein Wasserstoffatom direkt  
—  $\text{OC}_2\text{H}_5$

an Phosphor gebunden ist, was zu der eingangs aufgestellten Strukturformel mit fünfwertigem Phosphor führt.

Die meisten Salze, Phosphite genannt, sind mit Ausnahme derer der Alkalien und des Calciums schwer löslich und wenig charakteristisch.

Entsprechend der teilweisen Wasserstoffphosphorbindung zerfallen die phosphorige Säure wie auch ihre Salze beim trockenen Erhitzen in Phosphorwasserstoff neben Phosphorsäure bzw. Phosphaten:



In wässriger Lösung wirkt sie stark reduzierend, fällt z. B. aus Quecksilberchloridlösung langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erhitzen Quecksilberchlorür und reduziert dieses weiterhin zu metallischem Quecksilber. Aus der Natriumphosphitlösung wird durch Silbernitrat zunächst das weiße Silberphosphit gefällt, das sich aber bald unter Reduktion zu metallischem Silber dunkel färbt.

Als unbeständige, leicht wieder in phosphorige Säure übergehende Anhydride sind bekannt die pyrophosphorige Säure,  $(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)\text{H}_2$ , und die meta-phosphorige Säure,  $\text{PO}_2\text{H}$ .

Die unterphosphorige Säure,  $\text{H}_2 = \text{P} \begin{smallmatrix} = \text{O} \\ - \text{OH} \end{smallmatrix}$ , entsteht als Kalium- oder Baryumsalz beim Kochen von farblosem Phosphor mit den entsprechenden Laugen neben selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff. Aus dem Baryumsalz gewinnt man mittels verdünnter Schwefelsäure die wässrige Lösung der freien Säure, die man im Vakuum eindampft.

Die wasserfreie Säure kristallisiert in schönen farblosen Blättern vom Schmelzp.  $17,4^0$ . Sie löst sich in Wasser leicht auf mit saurer Reaktion, vermag aber nur ein Wasserstoffatom zu ionisieren oder gegen Metalle auszuwechseln. Alle Hypophosphite sind in Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen zerfällt die wasserfreie Säure in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure:  $2\text{PO}_2\text{H}_3 = \text{PO}_4\text{H}_3 + \text{PH}_3$ .

Die unterphosphorige Säure wirkt weit stärker reduzierend als die phosphorige Säure, denn sie reduziert nicht allein die Verbindungen der Edelmetalle, sondern auch Kupfersulfat in 10- bis 20proz. schwefelsaurer Lösung beim Erwärmen. Hierbei tritt zunächst infolge der Reduktion zu Cuprosalz Entfärbung ein, dann fällt ein rotbrauner Niederschlag aus, den man früher für ein Kupferhydrid,  $\text{CuH}_2$ , hielt. Nach neueren Untersuchungen, insbesondere von A. Sieverts und F. Loeßner, liegt vielleicht nur fein verteiltes metallisches Kupfer vor, das in dieser Form die unterphosphorige Säure unter Wasserstoffentwicklung katalytisch zersetzt. Auch das mit Zink ausgefällte oder das aus Kupferoxyd durch Wasserstoff reduzierte Kupfer zeigt diese Fähigkeit, nicht aber Kupferblech oder Kupferdraht. Auch aus Silbernitratlösung wird durch unterphosphorige Säure nur metallisches Silber, kein Hydrid gefällt. Palladiummohr oder kolloidales Palladium, letzteres zumal in heißer alkalischer Lösung, wirken katalysierend auf Hypophosphit. Wismutchlorid wird aus salzsaurer Lösung durch unterphosphorige Säure als schwarzes, fein verteiltes Metall gefällt. Bei diesen Reduktionen geht die unterphosphorige Säure in phosphorige Säure über, während starke Oxydationsmittel zur Phosphorsäure führen. Konzentrierte Schwefelsäure oxydiert gleichfalls zu Phosphorsäure, während sie selbst sie selbst zu Schwefeldioxyd und freiem Schwefel reduziert wird. Starke Salpetersäure wirkt mit explosionsartiger Heftigkeit.



Diese stark reduzierenden Wirkungen der unterphosphorigen Säure erklären sich naturgemäß aus ihrem im Vergleich zu phosphoriger und besonders zu Phosphorsäure niedrigen Sauerstoffgehalt.

Infolge ihrer Nähe zum Phosphorwasserstoff, s. die Formel  $\text{H}_2 = \text{P} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{---} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ , kann sie aber auch zum fertigen Phosphorwasserstoff reduziert werden, und zwar nicht nur durch den Selbstzerfall beim Erhitzen (s. oben), sondern auch durch Zink und Salzsäure in wässriger Lösung.

### Sulfide des Phosphors.

Der Schwefel löst sich sehr leicht in farblosem Phosphor auf und erniedrigt dessen Schmelzpunkt so weit, daß bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Lösungen entstehen, die man früher als Verbindungen  $\text{P}_4\text{S}$  und  $\text{P}_4\text{S}_2$  beschrieben hat. Erhitzt man aber den farblosen Phosphor mit dem Schwefel in geeigneten Mengenverhältnissen, so entstehen Verbindungen, und zwar unter so starker Wärmeentwicklung, daß man zur Mäßigung der Reaktion den energieärmeren roten Phosphor anwenden muß. Gründlich untersucht wurden diese Phosphorsulfide in der neuesten Zeit besonders von A. Stock und seinen Mitarbeitern.

Tetraphosphortrisulfid,  $\text{P}_4\text{S}_3$ , wird dargestellt durch Zusammenschmelzen von 4 At.-Gew. rotem Phosphor mit 3 At.-Gew. Schwefel. Man leitet hierzu in einen Rundkolben trockenes Kohlendioxyd und gibt etwa 20 g des Gemisches hinein. Dann wird der Kolben erhitzt, bis bei 250° die lebhafteste Reaktion einsetzt. Nach deren Ablauf gibt man weitere 20 g zu usw. Man erhält so ein graugelbes, kristallines Produkt, das aus Schwefelkohlenstoff schwach hellgelbe rhombische Prismen vom Schmelzp. 165° liefert. Unter 10 mm Druck siedet dieses Sulfid bei 230°. Alkohol oder Äther wirken nicht ein, Wasser entwickelt bei höheren Temperaturen Schwefelwasserstoff. An der Luft entzündet sich dieses Sulfid bei 100°. Bei 40 bis 60° an der Luft oder auch beim Kochen mit Wasser zeigt sich ein dem farblosen Phosphor ähnliches Leuchten.

Tetraphosphorheptasulfid,  $\text{P}_4\text{S}_7$ , wird unter denselben Bedingungen wie das vorausgehende, aber unter entsprechend abgeänderten Mengenverhältnissen dargestellt und durch Destillieren im Vakuum gereinigt. Die bei 286 bis 330° übergehende Fraktion erstarrt kristallinisch und besteht im wesentlichen aus dem in den meisten Lösungsmitteln unlöslichen Heptasulfid.

Phosphorpentasulfid,  $\text{P}_2\text{S}_5$ , analog dargestellt und gereinigt, ist hellgelb gefärbt, in kleinen Kristallen fast farblos. Der Schmelzpunkt liegt bei 275°, der Siedepunkt gegen 530°. Die Dichte des gelben Dampfes entspricht dem Molekulargewicht  $\text{P}_2\text{S}_5$ , die Siedepunkterhöhung in Schwefelkohlenstoff weist aber auf die doppelte Molekulargröße  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  hin.

An der Luft verbrennt das Pentasulfid mit bläulichweißer Flamme. Wasser spaltet in Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff, sauerstoffhaltige organische Verbindungen werden in Sulfide übergeführt. Aus Bernsteinsäureanhydrid entsteht Thiophen (H. Erdmann).

Gemische dieser Sulfide, insbesondere das gegen Wasser wenig empfindliche  $\text{P}_4\text{S}_3$ , finden, wie weiter oben schon erwähnt wurde, Verwendung zur Herstellung der ungiftigen, an jeder Reibfläche zündenden Streichhölzer.

Thiophosphate entstehen beim Zusammenschmelzen von Metallsulfiden mit Phosphorpentasulfid, die schwefelärmeren Tri-, Di- und Monothiophosphate aus dem Pentasulfid und mäßig starken Laugen.

Rein dargestellt wurden das Natriumdithiophosphat,  $\text{PS}_2\text{O}_2\text{Na}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ , farblose sechsseitige Prismen, sowie das zugehörige Ammoniumsalz,  $\text{PS}_2\text{O}_2(\text{NH}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , farblose, feine Nadeln, desgleichen das Calcium-, das



Magnesium- und das Ammoniummagnesiumdithiophosphat. Dieses letztere ist ähnlich wie das entsprechende Salz der Phosphorsäure selbst in Ammoniakwasser schwer löslich. Das Mangan- und das Kobaltsalz sind grün gefärbt.

Die Monothiophosphate entstehen aus den schwefelreicheren Salzen durch Erwärmen der Lösung auf  $90^{\circ}$  unter Schwefelwasserstoffentwicklung. Das Natriumsalz,  $\text{PSO}_3\text{Na}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , bildet dünne sechseitige Blättchen; das Magnesium-Ammoniumsalz,  $\text{PSO}_3\text{MgNH}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , sternförmig gruppierte Nadelchen, ist in Ammoniakwasser schwer löslich. Das Kobaltsalz ist intensiv blau, das Nickelsalz hellgrün gefärbt.

Gibt man zu den Natriumsalzen dieser drei Säuren wenig Eisenchlorid, so zeigt sich intensiv rote, ist Alkalisulfid zugegen intensiv grüne Färbung.

Bei längerem Kochen zerfallen diese Alkalisalze alle in Schwefelwasserstoff und Orthophosphat. In saurer Lösung vollzieht sich dieser Zerfall sehr schnell.

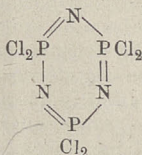
### Phosphorstickstoffverbindungen.

Diese entstehen nicht direkt aus den Elementen, sondern stets durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorsulfid oder -pentoxyd bzw. auf Phosphorchloride. Sie zeichnen sich meist durch sehr große Beständigkeit aus, obwohl man annehmen sollte, daß bei der Vereinigung zweier äußerst reaktionsfähiger Elemente, wie es Phosphor und der aus dem Stickstoffmolekül losgetrennte atomistische Stickstoff sind, gleichfalls reaktionsfähige Stoffe entstehen.

Phosphorstickstoff,  $\text{P}_3\text{N}_5$ , wurde rein erhalten von Stock und Hofmann, indem sie Phosphorpentasulfid mit trockenem Ammoniak wiederholt behandelten und das hierbei entstandene Gemisch von imino- und nitrilothiophosphorsäurem Ammonium bei  $230^{\circ}$  im trockenen Ammoniakstrom und schließlich im Wasserstoffstrom höher erhitzten, wobei Schwefelammon, Schwefel und Phosphor weggehen und bei heller Rotglut der Phosphorstickstoff hinterbleibt.

Dieser ist farblos, geruch- und geschmacklos, in allen Lösungsmitteln unlöslich, zerfällt beim Erhitzen im Vakuum auf sehr hohe Temperatur in die Elemente und wird von Wasser erst bei  $180^{\circ}$  rasch zersetzt. Chlorgas wirkt bei  $600^{\circ}$  unter Feuererscheinung ein, Sauerstoff bei noch höherer Temperatur.

Chlorphosphorstickstoff,  $(\text{PNCl}_2)_n$ , aus Phosphorpentachlorid und Salmiak bei 150 bis  $200^{\circ}$  dargestellt, ist nach Stokes kein einheitlicher Stoff, sondern ein Gemisch von verschiedenen Polymeren, die er durch fraktionierte Destillation im Vakuum trennen konnte. Das Hauptprodukt  $(\text{PNCl}_2)_3$  vom Schmelzp.  $114^{\circ}$  und dem Siedep.  $127^{\circ}$  bei 13 mm bzw.  $256^{\circ}$  bei 760 mm bildet sechseitige rhombische Tafeln und Prismen, ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, ist gegen kochendes Wasser, gegen Säuren und Alkalien sehr beständig, wahrscheinlich aber nur deshalb, weil es hiervon nicht benetzt wird. Schüttelt man nämlich die ätherische Lösung mit Wasser, so werden die Chloratome gegen Hydroxylgruppen ausgetauscht und es entstehen aus allen diesen Polymeren die entsprechenden sogenannten Metaphosphimsäuren. Nach Stokes kommt diesen Chlorphosphorstickstoffkörpern ringförmige Struktur zu, dem dreifach molekularen die eines Sechsecks:





Die aus solchen ringförmigen Gebilden durch Hydrolyse der Chloratome hervorgegangenen Metaphosphimsäuren werden nach der vermutlichen Zahl der ringförmig mit Stickstoff verbundenen Phosphoratome unterschieden. Kristallisiert erhalten wurden das Ammoniumsalz der Trimetaphosphimsäure,  $P_3N_3O_6H_3(NH_4)_3 + H_2O$ , perlmutterglänzende Blättchen, das Silbersalz,  $P_3N_3O_6H_3Ag_3$ , monokline Tafeln, ferner das Kaliumsalz der Tetrametaphosphimsäure,  $P_4N_4O_8H_6K_2$ , rechtwinklige Prismen, sodann  $P_4N_4O_8H_4K_4$ , große, schiefe Tafeln, und ähnlich die Ammoniumsalze.

Von der Pentametaphosphimsäure,  $P_5N_5O_{10}H_{10}$ , und der Hexametaphosphimsäure,  $P_6N_6O_{12}H_{12}$ , konnten nur amorphe Salze dargestellt werden.

Kocht man die Natriumsalze dieser Metaphosphimsäuren mit 30 proz. Essigsäure, so wird der Stickstoff allmählich abgespalten, und zwar als Ammoniak. Die so erhaltenen Imidophosphorsäuren stehen der Imidophosphorsäure von Schiff nahe, der bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf Phosphorpentoxyd eine weiße amorphe Masse erhielt, die vielleicht das Ammoniumsalz der Säure  $PO(NH)OH$  ist, wahrscheinlich aber zu dieser polymer ist. In Wasser ist dieses Salz leicht löslich, erst durch wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure und Chlorat entsteht Phosphorsäure.

Während man über die Struktur der vorausgegangenen Produkte aus Phosphorpentachlorid und Salmiak wenigstens annähernd unterrichtet ist, kennt man von den folgenden kaum mehr als die analytische Zusammensetzung.

Phospham,  $(PN_2H)_x$ , aus Phosphorpentachlorid und Ammoniakgas mit nachfolgendem Erhitzen unter Luftabschluß erhalten, ist ein weißes lockeres Pulver, das auch bei Rotglut weder schmilzt noch verdampft, sich in Wasser nicht löst, davon auch erst bei hohen Temperaturen angegriffen wird, beim Erhitzen an der Luft nur sehr langsam zu Pentoxyd oxydiert wird, im Gemisch mit Chloraten oder Nitraten aber heftig verpufft.

Schmelzendes Ätzkali spaltet unter Feuererscheinung in Ammoniak und Phosphat.

Phosphamid,  $(PO.NH_2.NH)_n$ , hinterbleibt beim Ausziehen der aus Phosphorpentachlorid und Ammoniakgas erhaltenen weißen Masse mittels Wasser als unlösliches weißes Pulver, das beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien zunächst nicht verändert wird.

Phosphorsäuretriamid,  $[PO(NH_2)_3]_?$ , soll in dem Einwirkungsprodukt von trockenem Ammoniakgas auf  $POCl_3$  enthalten sein. Nach dem Auswaschen mit Wasser hinterbleibt ein weißes amorphes Pulver, das, wie das vorausgehende, gegen kochendes Wasser, verdünnte Alkalien und Säuren sehr beständig ist.

Erhitzt man Phosphamid oder Phosphorsäuretriamid unter Luftabschluß, so entsteht ein erst bei Rotglut schmelzendes, glasig erstarrendes Produkt, Phosphorylnitrid,  $(PON)$ , genannt, das gleichfalls gegen hydrolysierende Einflüsse sehr beständig ist.

Die Leichtigkeit, mit der sich Phosphor an Stickstoff bindet, folgt auch aus den Versuchen von A. Stock über die Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Phosphorpentasulfid. Hierbei entsteht zunächst eine gelbe Substanz, die in der Ammoniaklösung in die Ammoniumsalze der Imido- und der Nitrilo-Thiophosphorsäure,  $NH:P(SNH_4)_3$  bzw.  $N:P(SNH_4)_2$ , übergeht. Ersteres wird beim Schütteln mit wasserhaltigem Äther zum Ammoniumsalz der Trithiophosphorsäure,  $O:P(SNH_4)_3$ , hydrolysiert, Wasser selbst führt weiter zum Dithiophosphat,  $O:P(SNH_4)_2(ONH_4) \cdot 2H_2O$ .

Erhitzt man die Imidothiosäure im Vakuum bis gegen  $300^\circ$ , so entsteht das Nitril NPS, das Analogon des Phosphorsäurenitrils NPO. Das Nitril NPS, von jedenfalls komplizierterer Molekulargröße, ist gegen Wasser in der Kälte beständig.



## Arsen,

Zeichen **As**, Wertigkeit 3 und 5.

Atomgewicht 74,96, Sublimationspunkt  $450^{\circ}$ , Schmelzpunkt unter Druck gegen  $480^{\circ}$ , spezifisches Gewicht des grauen metallischen Arsens = 5,73, des schwarzen metallischen Arsens = 4,72, des gelben nichtmetallischen Arsens = 2,026 bei  $18^{\circ}$ .

**Vorkommen.** Gediegenes metallisches Arsen findet sich als Scherbenkobalt oder Fliegenstein in dunkelgrauen Stücken, die aussehen, als wären sie Teile eines zersprungenen Napfes, ferner zusammen mit Antimon als Allemontit in ähnlichen Stücken. Weit größere Mengen Arsen sind als Schwefelarsen: Realgar  $\text{As}_2\text{S}_2$ , Aurigpigment  $\text{As}_2\text{S}_3$ , Arsenkies  $\text{FeSAs}$ , helles Rotgiltigerz  $\text{AsS}_3\text{Ag}_3$ , Fahlerz: Gemische von Sulfarseniten und Sulfantimoniten, dann als Arsenide, wie Speiskobalt  $\text{CoAs}_2$ , Chloanthit  $\text{NiAs}_2$ , Kupfernickel  $\text{Ni}_2\text{As}_2$ , und als Arsenik  $\text{As}_2\text{O}_3$ , anzutreffen, und zwar öfters als unliebsame Begleiter von Zinkblende, Eisenkies, Antimonerzen, bei deren Aufbereitung durch oxydierendes Erhitzen große Mengen Arsenik verdampfen und als Giftmehl oder Hüttenrauch aufgefangen werden müssen. Die Gesamtproduktion an Arsenverbindungen in allen Industriestaaten beläuft sich jährlich auf ungefähr 10 000 t, wovon ein sehr bedeutender Teil auf die Bergwerke von Freiberg in Sachsen entfällt.

**Darstellung des Metalles.** Diese geschieht durch Sublimation des natürlichen metallischen Arsens, durch Zersetzung von Arsenkies in Gegenwart von etwas Eisen bei höherer Temperatur oder durch Reduktion von Arsenik mit Kohle, spielt aber nur eine untergeordnete Rolle, weil das Metall nur beschränkte Anwendung gefunden hat, so als Zusatz von 0,3 bis 1 Proz. zum Blei für Schrotkörner, weil sich geschmolzenes arsenhaltiges Blei beim Austritt aus den Sieben leichter zu runden Körnern zusammenzieht, sowie als Zusatz zu Kupferzinnlegierungen, die als Spiegelmetall dienen sollen. Gegenwärtig stehen, zumal in Deutschland, erheblich größere Mengen Arsen oder Arsenik zur Verfügung, als die Technik verbrauchen kann.

Wie der Phosphor, so tritt auch das ihm nahestehende Arsen in zwei allotropen Modifikationen auf, nämlich als gelbes nichtmetallisches Arsen und als graues bis schwarzes, glänzendes Metall.

Das graue Arsen ist so spröde, daß es leicht in der Reibschale gepulvert werden kann, leitet die Elektrizität, kristallisiert im hexagonal rhomboedrischen System und ist die unterhalb des Sublimationspunktes beständige Form. Man hat früher neben diesem das schwarze spiegelartig glänzende Arsen, das beim Sublimieren öfters auftritt, als besondere Modifikation angesprochen, doch erklärt V. Kohlschütter auf Grund vergleichender Versuche, daß beide nur auf Verschiedenheit des Zerteilungszustandes beruhende Bildungsformen des metallischen Arsens sind. Dasselbe gilt vom braunen Arsen, das aus salzsauren



Arseniklösungen durch Zinnchlorür gefällt wird. Braunes und graues Arsen sind keine selbständigen Modifikationen, sondern nur verschieden zerteilte Formen des metallischen Arsens.

Erhitzt man das metallische Arsen unter Luftabschluß im geschlossenen Rohr, so schmilzt es bei ungefähr  $480^{\circ}$ , unter gewöhnlichem Druck aber geht es flüchtig und entwickelt bei  $450^{\circ}$  den Druck von 1 Atm. Der Dampf ist durchsichtig zitronengelb und besteht bis zu  $860^{\circ}$  fast nur aus  $\text{As}_4$ -Molekülen, bei  $1325^{\circ}$  zeigt sich schon eine deutliche Abnahme der Molekulargröße und bei  $1700^{\circ}$  sind nur noch  $\text{As}_2$ -Moleküle nachzuweisen (H. Biltz und V. Meyer).

Kühlt man diesen Dampf schnell ab, am besten durch Kühlung mit flüssiger Luft, so erhält man das hellgelbe Arsen. Dieses löst sich in Schwefelkohlenstoff, ähnlich dem farblosen Phosphor, leicht auf:

100 ccm $\text{CS}_2$ lösen bei	$45^{\circ}$	$20^{\circ}$	$12^{\circ}$	$0^{\circ}$	$-15^{\circ}$
g As gelb	11	8	6	4	2,5

Aus der Lösung kristallisieren lichtgelbe, sehr stark lichtbrechende reguläre Kristalle vom spez. Gew. 2,026 bei  $18^{\circ}$  und 2,63 bei  $-75^{\circ}$ , die die Elektrizität nicht leiten und in Schwefelkohlenstoff gelöst das Molekulargewicht  $\text{As}_4$  zeigen. Durch das rasche Abkühlen der Dämpfe ist es demnach gelungen, die Moleküle des Arsendampfes in feste Form zu bringen: aber dieser Zustand ist bei gewöhnlicher Temperatur nur ein zwangsweiser und geht von selbst in den metallischen zurück. Ganz besonders wirksam ist in diesem Sinne das Tageslicht.

Läßt man z. B. die Lösung des gelben Arsens in Schwefelkohlenstoff auf weißem Filtrierpapier im Dunkeln verdunsten, so zeigt dieses am Licht nur auf Augenblicke eine gelbe Farbe, die sehr schnell in Braun und dann in Grau übergeht. Am wirksamsten erweisen sich hier, wie auch sonst meistens, die violetten und ultravioletten Strahlen. Die Temperatur hat, wie bei allen lichtechemischen Reaktionen, einen nur geringen Einfluß, weshalb die Umwandlung im Licht auch bei  $-180^{\circ}$  schnell vor sich geht.

Die Lösung des gelben Arsens in Schwefelkohlenstoff ist wesentlich beständiger, scheidet aber auch im Tageslicht allmählich rotbraune Flocken ab. Kleine Mengen Jod oder Brom bewirken alsbald einen roten flockigen Niederschlag.

Wie nahe das gelbe Arsen dem farblosen Phosphor steht, zeigt neben dem voraus beschriebenen Verhalten zumal die Flüchtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur, die sich durch einen starken knoblauchartigen Geruch verrät sowie die ausgeprägte Reduktionswirkung, z. B. gegen ammoniakalische Silbernitratlösung.

Der knoblauchähnliche Geruch tritt stets auf, wenn arsenhaltige Stoffe auf Kohle mit dem Lötrohr erhitzt werden und dient zum vorläufigen Nachweis dieses Elementes.

Erhitzt man Arsen an der Luft auf  $200^{\circ}$ , so zeigt sich nach Bloch deutliche Phosphoreszenz, indem das Arsen sich oxydiert. Auch bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich an feuchter Luft langsam Arsen-trioxyd,  $\text{As}_2\text{O}_3$ , wodurch der Glanz des Metalles verschwindet. Die Giftwirkung des so gebildeten Arsen-trioxyds hat man früher in der Weise benutzt, daß man in die schalenförmigen Stücke des mineralischen Arsens (Scherbenkobalt) Sirup brachte, der allmählich hinreichende



Mengen des Giftes aufnahm, um Fliegen zu töten. Daher kommt der Name Fliegenstein, während der andere Name Scherbenkobalt sich auf die Form bezieht und dazu noch die unliebsame Beobachtung ausdrückt, daß aus diesem vielversprechenden metallisch schweren Mineral beim Schmelzen kein wertvolles Metall, sondern nur ein trüber Rauch entsteht. Die Bergleute früherer Jahrhunderte glaubten sich bei solchen Erscheinungen von den Berggeistern (Kobolden) geäfft und belegten mit dem Namen Kobalt nicht nur das metallische Arsen, sondern auch die arsenhaltigen Erze des von uns noch Kobalt genannten Metalles, weil es ihnen auch bei diesen Erzen nicht gelang, ein Metall zu erschmelzen. Der Dampf des Arsens verbrennt an der Luft oberhalb 400° mit bläulichweißer Flamme zu Arsentrioxyd mit einer Wärmeentwicklung von 155 Cal. für 1 g-Mol  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

#### Oxyde des Arsens.

**Arsen(3)-Oxyd, Arsentrioxyd,  $\text{As}_2\text{O}_3$  <sup>1)</sup>**, Arsenik, Giftmehl, Hüttenrauch genannt,

vom spez. Gew. 3,646 bei 12,5° für die regulär kristallisierte Form. Als Mineral kommt der regulär kristallisierte Arsenolith, auch Arsenikblüte genannt, und der monokline Claudetit vor; beide sind im chemischen Sinne Arsentrioxyd.

Auch manche eisenhaltige Mineralquellen enthalten Arsenik, so z. B. die Quellen von Levico und Roncesgno in Tirol, die Guberquelle in Bosnien und die Dürkheimer Maxquelle, letztere 13 mg im Liter. In solcher Verdünnung genossen, wirkt Arsenik auf das Nervensystem günstig ein und befördert auch die Blutbereitung, ist deshalb ein wichtiger Bestandteil von verschiedenen Arzneien, die gegen Blutarmut und Nervenschwäche, ferner gegen mangelhafte Knochenbildung (Rhachitis) und gegen Hautkrankheiten verordnet werden. Pferden gibt man kleine Mengen Arsenik, um die Haare glänzender zu machen und die Lebhaftigkeit zu erhöhen. In Tirol und Steiermark findet man Leute, die regelmäßig Arsenik zu sich nehmen, um die Anstrengungen des Bergsteigens besser überwinden zu können und die Kräfte zum Lastentragen zu erhöhen. Solche Arsenikesser sehen gut und blühend aus, doch tritt bei plötzlichem Entzug dieses Reizmittels ziemlich deutlicher Verfall ein. Viele kosmetische Mittel, welche die Ansammlung von Fett in der Haut begünstigen sollen, enthalten als wirksame Substanz Arsenik.

Sehr geringe Mengen Arsenik finden sich stets im pflanzlichen und tierischen Organismus und spielen dort eine nicht unwichtige Rolle für die Oxydationsvorgänge. Als normalen Arsengehalt im Urin fand P. Klason 0,01 mg auf 1 Liter.

Größere Gaben Arsenik von 0,1 g an können vom Magen aus einen erwachsenen Menschen töten, zumal wenn der Organismus nicht vorher

<sup>1)</sup> Nach der Dampfdichte müßte man  $\text{As}_4\text{O}_6$  schreiben.



durch kleinere Dosen an das Gift gewöhnt wurde. Im letzteren Falle werden bis zu 0,5 g auf einmal vertragen.

Akute Arsenikvergiftungen verlaufen unter heftiger Magen- und Darmentzündung mit Leibschmerzen, Durst und Erbrechen und führen in Ausnahmefällen schon nach einigen Stunden, meist aber erst nach einem Tage zum Tode. Oft sieht die Krankheitserscheinung einem Choleraanfall täuschend ähnlich. Schon 0,03 g Arsenik rufen solche auffällige Symptome hervor. Als Gegenmittel dient zunächst gründliche Magenausspülung und weiterhin das Antidotum arsenici, das man durch Fällen von Eisenvitriollösung mit Magnesiumoxyd bereitet. Von dem an der Luft aus dem Eisenhydroxydul sehr schnell entstandenen Eisenhydroxyd wird nämlich Arsenik vollkommen adsorbiert und so sein Eintritt vom Verdauungskanal in das Blut verhindert. Das mitentstandene Magnesiumsulfat bewirkt als starkes Abführmittel die Entfernung des Giftes.

Die Giftigkeit des Arsens war schon den Alten bekannt und wurde in verbrecherischer Weise bis in die neueste Zeit mißbraucht, doch hat die wissenschaftliche Chemie diesem Treiben mehr und mehr Abbruch getan, indem sie den Nachweis von Arsenik in Vergiftungsfällen so sicher gestaltete, daß diese auch nach Jahren noch aufgedeckt werden können (s. bei Arsenwasserstoff).

Zum Vertilgen schädlicher Tiere, wie Mäuse und Ratten, eignet sich zwar Arsenik wegen seiner Geruchlosigkeit und seines nicht auffallenden nur schwach metallischen Geschmackes sehr gut, indem für 1 kg Lebendgewicht dieser Tiere 0,015 g Arsenik sicher tödlich wirken (E. Sieberg), doch sind durch Reichsgesetz in Deutschland alle arsenikhaltigen Präparate dem freien Verkehr des Publikums entzogen worden.

Arsenikhaltige Seife gebraucht man in den Tropenländern, um Hölzer gegen die Termiten zu schützen, und arseniksaures Kali dient unter dem Namen Fowlersche Lösung zum Konservieren von Tierbälgen.

Die Giftigkeit erstreckt sich auch auf andere Arsenverbindungen, wie Arsenwasserstoff, Arsensäure und ihre Derivate, von denen neuerdings das Atoxyl,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}(\text{OH})_2$ , und das Salvarsan: Dioxydiaminoarsenobenzol,  $(\text{H}_2\text{N})(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_3\text{As} = \text{AsC}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NH}_2)$ , durch Ehrlich zu hervorragender Bedeutung für die Bekämpfung der Schlafkrankheit bzw. der Syphilis gelangt sind.

Arsenik,  $\text{As}_2\text{O}_3$ , kristallisiert aus dem Dampfzustande bei rascher Abkühlung oder bei der Abscheidung aus salzsaurer Lösung in durchsichtigen meist sehr kleinen regulären Oktaedern, während aus schwach alkalischen Lösungen an der Luft bisweilen monokline Formen auftreten. Läßt man die Dämpfe langsam abkühlen, oder erhitzt man Arsenik längere Zeit bis nahe an den Verflüchtigungspunkt, so entsteht eine glasige durchsichtige, farblose, amorphe Masse von muschelartigem Bruch mit dem spez. Gew. 3,71, die sich aber bald trübt und allmählich mit einer porzellanartigen Schicht bedeckt, die aus kleinen oktaedrischen Kriställchen besteht. Diese Kristallisation beruht auf



der Gegenwart von Spuren Wasser, das sich aus der Luft niederschlägt und wird verhindert durch Einschließen in völlig trockene Glasröhren. Dieser Übergang der labilen glasigen Form in die stabile regulär kristallisierte erfolgt unter einer Wärmeentwicklung von 5,3 Cal. für 1 Mol  $\text{As}_4\text{O}_6$ .

Bei der Abscheidung der regulären Kristalle aus stark salzsauren Lösungen beobachtet man im Dunkeln ein deutliches Leuchten von stark photochemischer Wirksamkeit. Diese Erscheinung wird von Guinchant und Gernez auf Tribolumineszenz zurückgeführt, welche auftritt, wenn die Kriställchen aneinanderstoßen und dabei zerbrechen.

Bei höheren Temperaturen geht Arsenik aus allen festen Formen unmittelbar in den Gaszustand über, kann aber unter Druck im zugeschlossenen Rohr als Flüssigkeit erhalten werden, die beim Abkühlen zu dem amorphen glasigen Arsenik erstarrt.

Der Dampf ist farblos und geruchlos und besteht bis zu  $1560^\circ$  nur aus  $\text{As}_4\text{O}_6$ -Molekülen. Diese werden erst bei noch höheren Temperaturen zunehmend in die einfacheren Moleküle  $\text{As}_2\text{O}_3$  gespalten. Auch in Nitrobenzollösung finden sich die Moleküle  $\text{As}_4\text{O}_6$ , wie die Siedepunkterhöhung ergab (Biltz).

In Wasser löst sich die stabile reguläre Form schwerer auf als die glasige amorphe, nach 15stündigem kräftigen Rühren gehen bei  $15^\circ$  16,6 g auf 1 Liter Wasser in Lösung. Diese enthält eine schwache Säure, die als arsenige Säure bezeichnet wird, da sie blaues Lackmuspapier eben noch deutlich rötet. Nach physikalisch-chemischen Bestimmungen sind überwiegend einfache Moleküle  $\text{AsO}_3\text{H}_3$  oder  $\text{AsO}_2\text{H}$  in der Lösung vorhanden. Nach der elektrolytischen Dissoziationskonstanten steht die arsenige Säure unter dem Schwefelwasserstoff und etwa auf gleicher Stufe mit der Borsäure. Gegen Alkalien wirkt sie meist als einbasische Säure, doch ist auch ein dreibasches, sehr zersetzliches Kaliumsalz,  $\text{AsO}_3\text{K}_3$ , von Stavenhagen beschrieben worden.

Meist bilden sich in der Lösung der Alkalisalze Komplexe, die dann zu den sogenannten sauren Salzen, wie  $\text{As}_2\text{O}_4\text{HK}$ , führen. Mit Schwermetallen bildet die arsenige Säure meist beständige dreibasische Salze, wie das gelbe Silberarsenit,  $\text{AsO}_3\text{Ag}_3$ , und das weiße Bleiarsenit,  $(\text{AsO}_3)_2\text{Pb}_3$ . Von den Erdalkalisalzen sind bekannt  $\text{As}_4\text{O}_9\text{Ca}_3$ ,  $\text{As}_4\text{O}_9\text{Sr}_3$  und  $\text{As}_2\text{O}_4\text{Ba}$ . Die unter dem Namen Scheeles Grün und Schweinfurter Grün geläufigen Kupferarsenite sollen bei Kupfer beschrieben werden.

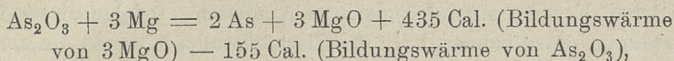
Von den chemischen Eigenschaften des Arsens ist besonders die leichte Reduzierbarkeit zu erwähnen. Erhitzt man Arsenik mit Kohle im Glasrohr, so tritt oberhalb des Gemisches ein glänzender schwarzbrauner Spiegel von metallischem Arsen auf. Man führt diesen zum Nachweis von Arsenik geeigneten Versuch meist so aus, daß man ein 3 bis 5 mm weites Glasrohr in eine Spitze auszieht, in diese das Pulver gibt und darüber ein Stückchen Holzkohle legt. Zunächst erhitzt man die Kohle, damit die Arsenedämpfe an ihr infolge der hohen Temperatur reduziert werden und nicht unverändert darüber hinwegstreichen können.

Da Schwefelarsen nicht von der Kohle reduziert wird, so wählt man als Reduktionsmittel besser gepulvertes Cyankalium, das mit



Arsenik cyansaures Kalium, mit Schwefelarsen Rhodankalium und freies Arsen gibt.

Stark reduzierende Metalle reduzieren Arsenik zum Teil sehr energisch; z. B. verpufft ein Gemisch von 10 Tln. Arsenik mit 4 Tln. Magnesiumfeile bei Berührung mit einer Flamme äußerst heftig mit heißer intensiv weißer Flamme, weil die Verbrennungsenergie des Magnesiums viel größer ist als die des Arsens nach der Gleichung:



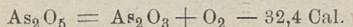
also unter Entwicklung von 280 Cal.

Wegen seiner oxydierenden Wirkung dient Arsenik als Glasmacherseife, um durch kohlige Teile oder infolge der Reduktion von Bleioxyd zu metallischem Blei getrübbte Gasflüsse zu klären.

Aus salzsaurer Lösung wird Arsenik durch Zinnchlorür als braunes Arsen gefällt (Bettendorfs Reaktion). Erhitzt man die salzsaure Lösung mit blankem Kupferdraht, so scheidet sich auf diesem ein zunächst metallische Anlauffarben zeigender, später brauner bis schwarzer Überzug von Arsen aus.

Andererseits vermag Arsenik auch reduzierend zu wirken, fällt z. B. Gold aus der Goldchloridlösung, entfärbt Jodlösung in Gegenwart von Natriumbicarbonat unter Bildung von arsensaurem Salz und Jodnatrium (maßanalytische Bestimmung von Arsenik), reduziert eine Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. zu einem Gemisch von NO und NO<sub>2</sub>. Auch alkalische Kupferoxydlösung wird beim Erwärmen zu Kupferoxydul reduziert.

Arsen(5)-Oxyd, Arsenpentoxyd, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, entsteht nicht durch Verbrennen von Arsen, sondern nur durch Entwässern von Arsensäure, AsO<sub>4</sub>H<sub>3</sub>, bei schwacher Rotglut als weiße amorphe Substanz, die bei höherer Temperatur schmilzt und zu einer glasigen durchsichtigen Masse vom spez. Gew. 4,09 erstarrt. Bei der Verdampfung findet fast vollständiger Zerfall statt nach der Gleichung:



An feuchter Luft zerfließt dieses Anhydrid und geht allmählich über in Arsensäure, AsO<sub>4</sub>H<sub>3</sub>.

### Arsensäure, AsO<sub>4</sub>H<sub>3</sub>.

Zur Darstellung dieser Säure dampft man Arsenik mit Salpetersäure zur Wasserbadrockne ein, löst den Rückstand in Wasser und dampft das Filtrat abermals ein bis zur Sirupkonsistenz. Hieraus scheiden sich langsam kleine farblose, bisweilen auch große prismatische oder tafelförmige Kristalle ab von der Zusammensetzung 2AsO<sub>4</sub>H<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O.

Die Arsensäure löst sich sehr leicht in Wasser auf, reagiert so auf blaues Lackmuspapier stark sauer und löst Eisen oder Zink unter Wasserstoffentwicklung. Nach der elektrischen Leitfähigkeit ist sie etwas schwächer als die Phosphorsäure, mit der sie vielfach ganz auffällige Ähnlichkeit zeigt. So kristallisieren die Salze AsO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>K, PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>K,



$\text{AsO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$ ,  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$  im tetragonalen System, und zwar so ähnlich, daß an diesen Beispielen Mitscherlich die Isomorphie entdecken konnte (1820).

Als **Isomorphie** bezeichnet man die Fähigkeit gewisser Stoffe, in ähnlichen Kristallformen aufzutreten, die bei völliger Übereinstimmung in den Symmetrieverhältnissen nur verschiedene Winkel zeigen, soweit die Kristalle nicht dem regulären System angehören, wo auch die Winkel bei gleichen Formen einander gleich sein müssen. Infolge dieser Übereinstimmung bilden isomorphe Stoffe Mischkristalle, in denen die Mengenverhältnisse der beiden Individuen innerhalb gewisser Grenzen wechseln können, und zeigen die Fähigkeit gegenseitiger Überwachsung, so daß Kristalle der einen Substanz in der übersättigten Lösung der anderen weiterwachsen können.

Auch in der Löslichkeit stimmen die Arseniate mit den Phosphaten soweit überein, daß z. B. das Magnesiumammoniumarseniat,  $\text{AsO}_4\text{MgNH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ebenso gut zur quantitativen Fällung von Arsensäure dient, wie das analoge Phosphat für die Phosphorsäure analytisch gebraucht wird. Selbst in komplizierteren Fällen, wie in dem Niederschlag von arsensäuremolybdänsaurem Ammonium bleibt diese Analogie erhalten.

Beim Entwässern entsteht, ähnlich wie bei der Phosphorsäure, die Pyroarsensäure,  $\text{As}_2\text{O}_7\text{H}_4$ , in glänzenden harten Kristallen. Man erwärmt zur Darstellung aber nur auf 140 bis 180°, weil oberhalb 200° abermals Wasser entweicht und eine Metaarsensäure,  $\text{AsO}_3\text{H}$ , als weiße perlmutterglänzende Masse hinterbleibt, die zum Unterschied von den Metaphosphorsäuren oberhalb 300° völlig entwässert wird zum Arsenpentoxyd,  $\text{As}_2\text{O}_5$ .

Diese wasserärmeren Verbindungen lösen sich in Wasser direkt zu Arsensäure auf, wenigstens kennt man in Lösung weder Pyro- noch Metaarsensäure.

Charakteristisch unterscheidet sich aber die Arsensäure von der Phosphorsäure, abgesehen von der weiter unten zu besprechenden Fällbarkeit mittels Schwefelwasserstoff, durch ihre oxydierenden Wirkungen. Sie führt z. B. schweflige Säure in Schwefelsäure über und wird dabei selbst zu arseniger Säure reduziert. Aus konzentrierter Salzsäure wird Chlor entwickelt und Arsentrichlorid gebildet; doch ist diese Reaktion insofern umkehrbar, als beim Einleiten von Chlor in verdünntere wässrige Lösung von Arsentrichlorid Arsensäure entsteht.

Aus angesäuerter Jodkaliumlösung scheidet die Arsensäure freies Jod ab und wird zu arseniger Säure, aber nur beim Kochen mit größerem Überschuß an Jodid und Salzsäure vollständig.

Wegen ihrer oxydierenden Wirksamkeit hat man früher die sirupförmige konzentrierte Arsensäure zur Darstellung von Anilinfarben, zumal von Fuchsin, gebraucht. Weil aus diesen Produkten die arsenige Säure praktisch nur unvollkommen entfernt werden konnte, waren natürlich diese Anilinfarben giftig. Heutzutage oxydiert man hierfür wohl nirgends mehr mit Arsensäure, und die in Laienkreisen noch verbreitete Meinung von der Giftigkeit der „Anilintinten“ usw. ist demgemäß irrig.

### Sulfide des Arsens.

In der Natur findet sich das monoklin kristallisierte rote Realgar,  $\text{As}_2\text{S}_3$ , früher Sandarach genannt, das auch den Hauptbestandteil des durch Destillieren von Arsenkies,  $\text{FeSAs}$ , mit Pyrit,  $\text{FeS}_2$ , oder durch Zusammenschmelzen von 7 Tln. Arsen mit 3 Tln. Schwefel dargestellten roten Arsen-glases bildet. Reines Realgar vom spez. Gew. 3,5 gibt beim Verreiben ein schön gelbes Pulver, das früher als Malerfarbe gebraucht wurde. Es schmilzt



beim Erhitzen und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer lebhaft gelblich-roten kristallinen Masse. Bei Temperaturen über  $450^{\circ}$  verdampft das Realgar unzersetzt und besteht bis  $600^{\circ}$  aus  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Molekülen, wogegen oberhalb  $800^{\circ}$  nur noch  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Moleküle nachzuweisen sind. An der Luft erhitzt verbrennt Realgar mit bläulichweißem Licht zu Arsenik und Schwefeldioxyd; mit Salpeter erfolgt bei höherer Temperatur heftige Umsetzung unter blendend weißer Lichterscheinung. Mischungen von Salpeter, Schwefel und Realgar liefern das schon den arabischen Chemikern des Mittelalters bekannte griechische Weißfeuer. Als geeignetes Mengenverhältnis gelten: 24 Tle. Salpeter, 7 Tle. Schwefel und 2 Tle. Realgar.

Auch heute noch bildet Realgar einen wesentlichen Bestandteil von Feuerwerkssätzen, die weißes Signalfeuer geben sollen.

Auch das Arsen(3)-Sulfid, Arsentrisulfid,  $\text{As}_2\text{S}_3$ , kommt als rhombisch kristallisiertes Auripigment vom spez. Gew. 3,46 in der Natur vor und wird wegen seiner schön goldgelben Farbe als Malerfarbe gebraucht. Das in der Technik durch Sublimieren von Arsenik und Schwefel erhaltene Operment oder gelbe Arsenikglas enthält nur geringe Mengen von Trisulfid, besteht im wesentlichen aus unverändertem Trioxyd und ist deshalb zum Unterschied vom kristallisierten reinen Trisulfid giftig.

Reines Trisulfid wird am besten durch Zusammenschmelzen von gepulvertem metallischen Arsen mit Schwefel in den der Formel entsprechenden Mengenverhältnissen dargestellt, schmilzt ziemlich leicht und erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen roten Masse. Bei Ausschluß von Sauerstoff siedet das Trisulfid etwas oberhalb  $700^{\circ}$ , während an der Luft Verbrennung einsetzt.

Gegen Wasser und nichtoxydierende Säuren, selbst gegen rauchende Salzsäure ist das Trisulfid beständig. Kocht man die stark salzsaure Lösung längere Zeit, so geht das Trisulfid allmählich flüchtig und sammelt sich im Destillat wieder an (Piloty und Stock). Wegen dieser Beständigkeit gegen Säuren wird reines Arsentrisulfid von der verdünnten Salzsäure des Magens nicht gelöst, demgemäß auch nicht in nennenswerten Mengen aufgenommen und ist deshalb nicht giftig.

Die für die Sulfide des Phosphors charakteristische Hydrolysierbarkeit zeigt sich also bei den Sulfiden des mehr metallischen Arsens nicht und so kommt es, daß in wässriger Lösung von arseniger Säure oder Arsensäure umgekehrt der Sauerstoff gegen Schwefel ersetzt werden kann.

Leitet man in eine wässrige, nicht angesäuerte Arseniklösung Schwefelwasserstoff, so tritt alsbald eine intensiv gelbe Färbung ein, aber das Arsentrisulfid bleibt zunächst kolloidal gelöst. Schüttelt man diese gelbe Lösung mit fein gepulvertem Baryumsulfat, so wird das Kolloid von diesem adsorbiert und gefällt (Vanino). Ähnlich wirken auch gepulverte Holzkohle, Calciumcarbonat oder Glaspulver. Auch durch Ausfrieren des Wassers wird das Kolloid gefällt und ist nach dem Schmelzen des Wassers nicht mehr löslich.

Am einfachsten und schnellsten wird das Arsentrisulfidhydrosol als unlösliches amorphes Gel gefällt durch Zusatz starker Elektrolyte, wie z. B. verdünnter Salzsäure, weshalb man zur quantitativen Fällung von Arsenik mittels Schwefelwasserstoff von vornherein mit Salzsäure stark ansäuert.

Wie W. Spring, Lottermoser und W. Biltz nachgewiesen haben, tragen die Teilchen des kolloidal gelösten Arsensulfids eine negative Ladung und wandern demgemäß im elektrischen Felde an die Anode.

Das Arsentrisulfid wirkt gegen die Lösungen von Alkalisulfiden als Anhydrid einer sulfoarsenigen Säure und löst sich deshalb in farblosem wie in gelbem Schwefelammon leicht auf. Auch Alkali- und Erdalkalihydroxyde sowie Ammoniakwasser und selbst das schwach basische Ammoniumcarbonat vermögen gefälltes Trisulfid schnell aufzulösen, wobei Gemische von Arseniten mit Sulfarseniten entstehen.



Von den Sulfarseniten wurden kristallisiert erhalten:  $\text{AsS}_3(\text{NH}_4)_3$ , farblose federartige Kristalle,  $(\text{AsS}_3)_2\text{Ca}_3$ , fadenförmig dünne Nadeln, während man die Alkalisalze  $\text{AsS}_3\text{K}_3$  und  $\text{AsS}_3\text{Na}_3$  bis jetzt nur als weiße Pulver kennt.

Arsen(5)-Sulfid, Arsenpentasulfid,  $\text{As}_2\text{S}_5$ , wird aus den Elementen in dem der Formel entsprechenden Verhältnis durch Zusammenschmelzen unterhalb  $500^\circ$  erhalten, da oberhalb dieser Temperatur der Dampf in Trisulfid und Schwefel dissoziiert. Von Farbe ist das Pentasulfid dem Trisulfid ähnlich, aber heller gelb.

Die Fällung von Arsenpentasulfid aus Arsensäurelösungen durch Schwefelwasserstoff bietet insofern Schwierigkeiten, als bei dieser langsam verlaufenden Reaktion der Schwefelwasserstoff teilweise reduzierend (nach G. Rose) wirkt, so daß z. B. aus schwach sauren Lösungen in der Kälte allmählich ein Gemisch von Trisulfid und freiem Schwefel neben Pentasulfid sich abscheidet (Thiele, Brauner). Nach R. Bunsen fällt aus einer auf  $70^\circ$  erwärmten, sehr schwach salzsauren Arsensäurelösung nur Pentasulfid, was Piloty und Stock bestätigten.

Auch Usher und Travers konnten reines Pentasulfid fällen, und zwar unter den ziemlich entgegengesetzten Bedingungen, nämlich in der Kälte und in Gegenwart von 10 bis 15 Proz. freier Salzsäure bei schnellem Zuleiten von Schwefelwasserstoff. Mit 25proz. freier Salzsäure erhält man nur 58 Proz. als Pentasulfid und mit 32 Proz. Säure nur Trisulfid neben freiem Schwefel.

Die Erklärung für dieses absonderliche Verhalten gab neuerdings W. Foster, der nachwies, daß der Schwefelwasserstoff nicht reduzierend wirkt, sondern zunächst immer die Monothioarsensäure,  $\text{AsO}_3\text{SH}_3$ , liefert, die in Gegenwart verdünnter Säuren langsam, von starken Säuren aber schon bei  $0^\circ$  ziemlich rasch in arsenige Säure und Schwefel zerfällt. Leitet man einen schnellen Schwefelwasserstoffstrom hinzu, so wird dieser Vorgang durch den Übergang der Monothiosäure in Pentasulfid derart überholt, daß die analytischen Werte auf Pentasulfid stimmen.

Auch das Arsenpentasulfid verhält sich als das Anhydrid einer Sulfosäure und bildet mit löslichen Sulfiden lösliche Sulfoarseniate, wie z. B.  $\text{AsS}_4\text{Na}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , sechsseitige Prismen, und  $\text{AsS}_4(\text{NH}_4)_3$ .

Bei der Einwirkung von Alkalilauge auf das Pentasulfid oder von Schwefel auf Arsenite entstehen Sulfoxyarseniate, wie z. B. die Trisulfoxyarseniate aus dem Einwirkungsprodukt von Magnesiumhydroxyd auf Arsenpentasulfid, die Disulfoxyarseniate, z. B. das schwer lösliche Baryumsalz und die Monosulfoxyarseniate, die namentlich von R. Weinland näher untersucht wurden. Zu letzterem gehört auch das Einwirkungsprodukt von Schwefelwasserstoff auf die Lösung von sekundärem Kaliumarseniat.

Gut kristallisiert wurden erhalten:  $\text{AsO}_3\text{SNa}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , säulenförmige Kristalle,  $\text{AsO}_3\text{SK}_3$ , glänzende Blättchen,  $\text{AsO}_3\text{SHNa}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , asymmetrische Tafeln,  $\text{AsO}_3\text{S}(\text{NH}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , seidenglänzende Kriställchen, ferner  $\text{AsO}_2\text{S}_2\text{Na}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , flach prismatisch radial gruppierte Nadeln,  $\text{AsOS}_3\text{Na}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , farnkrautähnliche Gebilde. Alle diese Salze sind farblos, die zugrunde liegenden Säuren zerfallen beim Ansäuern bald in arsenige Säure und freien Schwefel bzw. Arsentrisulfid.

Merkwürdigerweise liefert auch die Behandlung von Arsentrioxyd mit Schwefelnatriumlösung Sulfoarseniate unter Abscheidung von elementarem Arsen, wenn man das Verhältnis  $2\text{Na}_2\text{S}:\text{As}_2\text{O}_3$  anwendet.

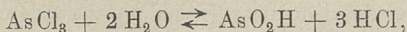
Ähnliche Verbindungen wie mit Schwefel gibt das Arsen auch mit dem Selen, doch sind diese Produkte dunkler gefärbt, z. B.  $\text{As}_2\text{Se}_3$  nach dem Schmelzen spiegelglänzend grauschwarz,  $\text{As}_2\text{Se}_5$  gefällt rotbraun, geschmolzen glänzend schwarz.



## Verbindungen des Arsens mit den Halogenen.

Arsen(3)-Chlorid, Arsenrichlorid,  $\text{AsCl}_3$ , vom Siedep.  $130,2^\circ$ , Schmelzp.  $-18^\circ$  und dem spez. Gew. 2,205 bei  $0^\circ$ , 2,167 bei  $20^\circ$ , entsteht aus dem gepulverten Metall im Chlorgas unter Feuererscheinung.

Die Dichte des Dampfes entspricht der Formel  $\text{AsCl}_3$ . Raucht an der Luft und zerfällt mit Wasser teilweise in arsenige Säure und Salzsäure, wobei sich ein Gleichgewicht einstellt:



das durch überschüssige Salzsäure so weit nach links verschoben wird, daß Arsenik bei wiederholtem Kochen mit rauchender Salzsäure schließlich als Chlorid vollkommen überdestillieren kann. Hiervon macht man in der analytischen Chemie zur Trennung von Arsen Gebrauch, wobei man den Kunstgriff anwendet, durch Zugabe von Bromkalium das weniger leicht hydrolysierbare Bromid zu verflüchtigen (M. Rohmer).

Reines Arsenrichlorid zeigt deutlich elektrisches Leitvermögen und löst Alkalijodide unter beträchtlicher Ionisierung. Auch Schwefel, Phosphor und Öle werden in erheblichem Maße gelöst.

Arsenpentachlorid,  $\text{AsCl}_5$ , wurde von Baskerville und Bennet dargestellt durch Einleiten von trockenem Chlorgas in Arsenrichlorid, das mittels fester Kohlensäure gekühlt war. Bei  $-31^\circ$  wurde das überschüssige Chlor abdestilliert, wobei das Pentachlorid flüssig zurückblieb. Aber diese Bindung von 5 Chloratomen auf 1 At. Arsen entspricht einem Übersättigungszustand, denn schon bei  $-28^\circ$  beginnt der Zerfall in Arsenrichlorid und freies Chlor.

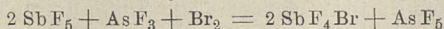
Arsentribromid,  $\text{AsBr}_3$ , ähnlich wie das Trichlorid darstellbar, bildet farblose, spröde prismatische Kristalle vom Schmelzp.  $+31^\circ$  und dem Siedep.  $221^\circ$ , die sich wegen der sehr hohen molekularen Gefrierpunktserniedrigung:  $E = 189$  als Lösungsmittel für kryoskopische Untersuchungen anderer Bromide gut eignen (Walden). Leicht löslich sind im Arsentribromid zumal Phosphor-, Antimon-, Zinnbromid, ferner Quecksilberjodid, Antimonchlorid und viele organische Stoffe aus den verschiedensten Gruppen.

Arsentriiodid,  $\text{AsI}_3$ , durch Zusammenschmelzen der berechneten Mengen Jod und Arsen oder aus Arsenrichlorid und Jodwasserstoff unter Entwicklung von Chlorwasserstoff dargestellt und durch Umkristallisieren aus organischen Lösungsmitteln gereinigt, bildet schön rote, glänzende hexagonale Kristalle vom Schmelzp.  $146^\circ$  und dem Siedep.  $400^\circ$ . In wässriger Lösung findet zwar teilweise Hydrolyse statt, doch bilden sich beim Einengen die Kristalle wieder zurück.

Arsenbijodid,  $\text{As}_2\text{J}_4$ , aus den Komponenten bei  $230^\circ$  im geschlossenen Rohre dargestellt, kristallisiert aus Schwefelkohlenstoff in dunkelkirschroten dünnen Prismen. Wasser spaltet in das Trijodid und freies Arsen.

Arsentrifluorid,  $\text{AsF}_3$ , aus den Elementen oder besser aus Fluorwasserstoff und arseniger Säure zugänglich, ist eine farblose, bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Siedep.  $+63^\circ$  und dem Schmelzp.  $-8,3^\circ$ , greift Glas an und setzt sich mit den Chloriden des Phosphors zu Phosphortrifluorid bzw. Phosphorpentafluorid um.

Arsenpentafluorid,  $\text{AsF}_5$ , von Ruff und Graf nach der Gleichung:



erhalten, ist ein farbloses Gas, das sich bei  $-53^\circ$  zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit und bei  $-80^\circ$  zu einer weißen Masse verdichtet. Bildet mit



feuchter Luft weiße Wolken, greift Glas in der Wärme an und setzt sich mit Zn, Fe, Bi, Pb, Hg um.

Aus arsensaurem Kalium und Flußsäure erhielt schon Marignac die Salze der Fluoroarsensäure, wie  $\text{AsF}_7\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{AsOF}_4\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , die hinüberleiten zu den analogen Verbindungen von Niob und Tantal.

### Arsenwasserstoff, $\text{AsH}_3$ ,

Siedepunkt —  $55^\circ$ , Schmelzpunkt —  $113,5^\circ$ ,

bildet sich stets bei der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf die Sauerstoffverbindungen des Arsens. Fast frei von Wasserstoff erhält man das Gas aus Zinkarsenid,  $\text{Zn}_3\text{As}_2$ , mit verdünnter Schwefelsäure, aus Calciumarsenid oder Magnesiumarsenid und Wasser und besonders einfach aus Natriumarsenid und Wasser. Dieses Natriumarsenid stellt man dar durch Erhitzen von metallischem Natrium mit überschüssiger arseniger Säure auf beginnende Rotglut.

Das Gas ist in Alkalilauge fast unlöslich, in Wasser, Alkohol, Äther kaum löslich, wird aber von Terpentinöl reichlich aufgenommen. Der Arsenwasserstoff ist in bezug auf kristallisiertes Arsen und gasförmigen Wasserstoff eine endotherme Verbindung von — 37 Cal. Bildungswärme und zerfällt demgemäß langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit feinfaserigen Stoffen, wie Baumwolle oder Glaswolle, schnell beim Erhitzen auf 300 bis  $400^\circ$  in die Elemente.

Der Geruch des Gases ist widerlich knoblauchartig, die Giftwirkung beim Einatmen sehr beträchtlich. Zwar liegt die Dosis zu akuter tödlicher Vergiftung wahrscheinlich ziemlich hoch, nämlich bei etwa 0,3 g, weil sich der Arsenwasserstoff nur sehr wenig in den Flüssigkeiten der Atmungsorgane auflöst; aber bei lange währendem Einatmen arsenwasserstoffhaltiger Luft wirkt dieses Gas selbst in sehr großer Verdünnung (0,05 Vol. in 1000 Vol. Luft) noch äußerst schädlich, indem es die roten Blutkörperchen auflöst, weshalb alle Vorgänge, bei denen naszierender Wasserstoff aus arsenhaltigen Gemischen frei wird, nur in gut ventilierenden Abzügen vorgenommen werden sollen. Hierher gehört auch, was meist nicht beachtet wird, das Lösen von Zinn in roher Salzsäure sowie die Entwicklung von Wasserstoff aus Zink und Säure in den Kippschen Apparaten der Laboratorien, sofern es sich um fortgesetzten Gebrauch handelt.

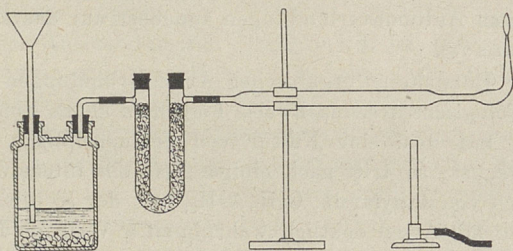
Außer den in der Literatur bekannten älteren Fällen von Arsenwasserstoffvergiftungen, wie z. B. dem Tod der beiden Chemiker Gehlen und Bullacke, sind neuerdings wiederholt Arbeiter diesem Gift erlegen, insbesondere beim Lösen von Zinn in roher Salzsäure sowie beim Füllen von Ballons mit dem aus Eisen und Salzsäure bereiteten Wasserstoff.

Weil die Überführung von arseniger Säure oder Arsensäure in Arsenwasserstoff durch Zink und verdünnte Schwefelsäure quantitativ verläuft (F. W. Schmidt), werden diese Stoffe durch Überführung in Arsenwasserstoff, namentlich bei Vergiftungsfällen, nachgewiesen. Man bedient sich hierzu des Apparates von Marsh (Fig. 63).



In eine tubulierte Flasche gibt man 20 bis 30 g reines granuliertes Zink und läßt durch die Trichterröhre 20 proz. reine Schwefelsäure einlaufen. Weil die Wasserstoffentwicklung bei reinen Reagenzien nur sehr träge verläuft, belebt man sie durch einen Tropfen Platinchlorid, leitet das Gas durch das mit granuliertem Chlorcalcium gefüllte U-Rohr in die aus schwer schmelzbarem Glas ausgezogene Röhre und prüft von Zeit zu Zeit, ob die Luft verdrängt ist (s. bei Wasserstoff). Dann zündet man den Wasserstoff an und hält ein glasiertes Porzellanschälchen darüber. Waren die Reagenzien wirklich arsenfrei, so darf sich am Porzellanschälchen kein dunkler Fleck zeigen. Hierauf bringt man die auf Arsenik oder Arsensäure zu prüfende Substanz, etwa ein Stück einer mit Schweinfurter Grün gefärbten Tapete, mit konzentrierter Salzsäure verrieben durch das Trichterrohr in die Flasche. Als bald nimmt

Fig. 63.



Probe auf Arsenik nach Marsh.

die Wasserstoffflamme eine fahlbläuliche Färbung an und an dem neuerdings wieder in die Flamme gehaltenen vorher abgekühlten Porzellanschälchen treten dunkelbraune glänzende Spiegel von Arsen auf, die bei zu langem Erhitzen der Stelle wieder verschwinden. Danach erhitzt man mit der Bunsenflamme das Glasrohr vor der Verengung, wodurch der Arsenwasserstoff gespalten wird und ein glänzend schwarzbrauner Arsenspiegel in der Verjüngung erscheint.

Auch Antimonoxyde geben den Beschlag an der Porzellanschale und im Glasrohr, weil sich der dem Arsenwasserstoff ähnliche Antimonwasserstoff gleichfalls aus den Antimonoxyden und naszierendem Wasserstoff entwickelt. Aber die Antimonflecken sind schwarz, mehr rußartig, und viel schwerer flüchtig. Zudem lösen sich die Arsenflecken zum Unterschied von den Antimonflecken beim Betupfen mit Natriumhypochloritlösung sofort auf.

Stellt man nun die Flamme ab und leitet das Gas in verdünnte Silbernitratlösung, so fällt dunkles metallisches Silber aus, während arsenige Säure in die Lösung geht.

Konzentrierte Silbernitratlösung liefert mit Arsenwasserstoff eine gelbe Verbindung  $\text{AsAg}_6(\text{NO}_3)_3$ , die mit Wasser Arsensilber und dann mit Silbernitratlösung arsenige Säure und metallisches Silber liefert.



Auf dieser Reaktion beruht die sogenannte Gutzeitsche Dütenprobe auf Arsenik. Man setzt in ein Reagenzglas, in dem sich Zink und Salzsäure nebst der auf Arsenik zu prüfenden Substanz befinden, einen Bausch trockener Watte oder Glaswolle und darüber ein Filterchen, dessen Spitze mit konzentrierter Silbernitratlösung (1:1) getränkt ist. Enthält die Substanz Arsenik, so färbt sich die Spitze gelb und auf Zusatz von Wasser schwärzlichbraun.

Noch einfacher als mittels des Marshschen Apparates kann man Arsenik sowie überhaupt die Arsenverbindungen, selbst die Sulfide, in Arsenwasserstoff überführen durch den aus Natriumformiat in der Hitze entwickelten Wasserstoff. Erhitzt man z. B. 8 Tle. bei  $210^{\circ}$  entwässertes Natriumformiat mit 3 Tln. Arsenpulver auf  $400^{\circ}$ , so entweicht ein Gas mit 12 bis 17 Vol.-Proz.  $\text{AsH}_3$ . Fast rein erhält man den Arsenwasserstoff aus Gemischen von Natriumarsenit und Natriumformiat. Man kann so noch Bruchteile eines Milligramms Arsen nachweisen, wogegen Antimonverbindungen zunächst nur das Metall liefern (A. C. Vournasos).

Auf der Entstehung organischer Arsenverbindungen beruht der sogenannte biologische Arsennachweis. Fügt man kleine Mengen Arsenik zu Brotbrei, auf dem eine Kultur von Schimmelpilzen (*Penicillium brevicaulis*) wächst, so tritt nach einiger Zeit ein intensiv knoblauchartiger Geruch von Äthylarsin,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsH}_2$ , auf, der so intensiv ist, daß man noch 0,01 mg Arsen deutlich wahrnimmt. Weil die Bedingungen zur Bildung dieser höchst giftigen Substanz auch an feuchten Tapeten gegeben sind, dürfen arsenikhaltige Farben, wie Schweinfurter Grün, nicht zu Färbezwecken gebraucht werden.

Destilliert man Kaliumacetat mit Arsenik, so entsteht ein äußerst giftiges übelriechendes Gemenge von Kakodyloxyd,  $[\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$ , mit freiem Kakodyl.

Die nähere Besprechung dieser Körperklasse gehört indessen zu dem Gebiete der organischen Chemie.

An das Arsen schließt sich das Antimon trotz seiner typischen Metallnatur hinsichtlich der Verbindungen so nahe an, daß wir dieses Element schon hier behandeln wollen.

### Antimon,

Zeichen **Sb**, von dem lateinischen Wort Stibium für den Spießglanz, Atomgewicht 120,2 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 3 und 5.

Schmelzpunkt  $630,6^{\circ}$ , Siedepunkt 1500 bis  $1700^{\circ}$  unter Atmosphärendruck,  $735^{\circ}$  im Kathodenlichtvakuum, spezifisches Gewicht 6,518.

**Vorkommen.** Gediegenes Antimon findet sich in hexagonalen Rhomboedern, meist mit Arsen zusammen, als Allemontit in Frankreich und auf Borneo, sowie besonders in Queensland und Neu-Südwest; Schwefelantimon kommt vor im dunklen Rotgiltigerz,  $\text{SbS}_3\text{Ag}_3$ , im Jamesonit,  $\text{Sb}_4\text{S}_9\text{Pb}_3$ , im Bournonit,  $\text{Sb}_2\text{S}_6\text{Pb}_2\text{Cu}_2$ , im Fahlerz und ganz



besonders als freies Trisulfid im Antimonglanz,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , auch Grauspießglanz genannt, wegen der oft auffälligen langgestreckt flachprismatischen Gestalt mit geschärften Kanten und spitzem Ende. In kleineren Mengen findet sich der Grauspießglanz am Harz sowie in Ungarn, besonders aber in China und Japan.

Der Spießglanz ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt und diente den Orientalen zum Dunkelfärben der Augenbrauen. Auch stellte man schon seit alters Geräte aus Antimon dar, wie eine chaldäische Vase bezeugt, und die chinesischen Ärzte verabreichten Getränke aus Antimonkelchen, um Erbrechen herbeizuführen. Demselben Zweck diente auch die „ewige Pille“, weil sie, in Flüssigkeiten gebracht, ohne bemerkliche Abnahme zu erleiden, diesen erbrechenenerregende Wirkung verliet.

Heute wissen wir, daß diese auf den unter Mitwirkung des Luftsaauerstoffs von sauren Flüssigkeiten aufgenommenen Mengen Antimonoxyd beruht, und im Brechweinstein hat sich bis auf unsere Tage diese Verwendungsweise erhalten.

Der Name Antimonium für Spießglanz findet sich zuerst bei Constantinus Africanus (um 1050). Im Jahre 1460 erschien das Buch von Basilius Valentinus „de triumpho antimonii“, in welchem die medizinische Bedeutung der Antimonverbindungen gepriesen wurde.

Zur Gewinnung des Metalles schmilzt man zunächst den Grauspießglanz und trennt ihn von der Gangart durch Ausfließenlassen auf schräger Unterlage, sogenannte Saiger-Arbeit. Dieses „Antimonium crudum“ wird dann mit metallischem Eisen umgeschmolzen, wobei Antimon und Schwefeleisen entstehen: Niederschlagsarbeit, oder man führt das Schwefelantimon durch Glühen an der Luft: Rösten — in Oxyd über und reduziert dieses mittels Kohle.

Um aus dem Metall noch die Beimengungen von Schwefel, Arsen, Kupfer und Eisen zu entfernen, schmilzt man mit Soda, wobei aber immer noch etwas Blei im Antimon verbleibt. Reinstes Antimon erhält man durch Reduktion von Natriummetaantimoniat,  $\text{NaSbO}_3$ , mit Cyankalium oder aus der Lösung des Sulfids in Schwefelnatrium durch Elektrolyse.

Die Weltproduktion wurde 1912 auf 35000 t geschätzt, wovon Frankreich allein 25000 t lieferte. Der Preis für 1 t = 1000 kg metallisches Antimon war 1910 zu 600  $\mathcal{M}$  veranschlagt.

Die Verwendung des Metalles erstreckt sich hauptsächlich auf die Darstellung von Hartblei, einer Legierung aus meist 85 Tln. Blei und 15 Tln. Antimon, die, abgesehen von ihrer Härte, noch den Vorteil bietet, daß sie sich beim Erstarren ausdehnt und so die feinsten Teile der Form wiederzugeben imstande ist. Deshalb dient Hartblei zur Herstellung von Buchdruckerlettern, ferner noch zum Füllen der Stahlmantelgeschosse für kleinkalibrige Gewehre. Legierungen von Zinn mit ungefähr 10 Proz. Antimon bilden das Britanniametall für silberähnliche Hausgeräte. Zur Herstellung stark beanspruchter Achsenlager für Maschinen dient das Weißgußmetall, eine Legierung von Zinn, Blei, Antimon



und Kupfer in verschiedenen Verhältnissen. Schwefelantimon wird in der Feuerwerkerei, das Pentasulfid beim Vulkanisieren von Kautschuk verbraucht, Antimonzinnobor als rote Malerfarbe, und Salze des dreiwertigen Antimons dienen zum Beizen von Geweben für Färbereizwecke. Auch die medizinische Verwendung von Antimonpräparaten ist noch immer ziemlich beträchtlich.

Das reine Antimon kristallisiert in Rhomboedern, besitzt eine bläulich-weiße Farbe, vollkommenen Metallglanz, ein blätteriges grobkristallines Gefüge und ist so spröde, daß es leicht gepulvert werden kann.

Eine labile Form des Metalles, allerdings mit Einschlüssen, entsteht bei der Elektrolyse von Antimonchlorür in Salzsäure unter Einschaltung von Antimonmetall als Anode und einem Platindraht als Kathode. Diese Form hat ein spezifisches Gewicht von nur 5,78 und geht beim Ritzen, Pulvern oder Erhitzen auf 200° unter Licht- und Wärmeentwicklung explosionsartig in das gewöhnliche Antimon über, wobei das eingeschlossene Chlorür als weißer Rauch ausgestoßen wird.

In einer gelben, nichtmetallischen, in Schwefelkohlenstoff löslichen Form erhielten A. Stock und Guttman das Antimon aus flüssigem Antimonwasserstoff und ozonhaltigem Sauerstoff bei — 90°. Dieses gelbe Antimon ist noch unbeständiger als das gelbe Arsen.

In der thermoelektrischen Spannungsreihe nimmt das Antimon die oberste Stelle ein, d. h. wenn man das Antimon mit anderen Metallen zu einem Thermoelement zusammenlötet, so geht beim Erwärmen der Berührungsstelle der positive Strom stets zum Antimon. Meist kombiniert man hierfür das Antimon mit Wismut. Nach der Elektronentheorie ist die Zahl der freien Elektronen (Atome der negativen Elektrizität) im Antimon größer als bei anderen Metallen und fließt demnach als negativer Strom aus dem Antimon zum Wismut.

Gegen Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure ist das Antimon beständig, Salpetersäure oxydiert zu antimoniger Säure,  $\text{SbO}_2\text{H}$ , und zu Metaantimonsäure,  $\text{SbO}_3\text{H}$ .

Erhitzt man das geschmolzene Metall an der Luft auf 700 bis 800°, so verbrennt der Dampf zu dickem Rauch von Antimonoxyd. Gießt man den Rest des geschmolzenen Metalles auf einen Bogen Papier, so springen viele kleine rauchende Kügelchen radial nach allen Seiten.

### Verbindungen von Antimon mit Sauerstoff.

Antimontrioxyd,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , kommt in der Natur als regulär kristallisierter Senarmontit und als rhombisch kristallisiertes Weißspießglanzerz vor.

Außer durch Verbrennen von Antimon an der Luft stellt man das Trioxyd dar durch Überleiten von Wasserdampf über das Metall bei Rotglut oder durch Fällen von Antimonchlorürlösungen mit Soda, Auswaschen und schwaches Glühen des Niederschlages. Das weiße regulär kristalline Pulver geht beim Erhitzen in die rhombische Form über, färbt sich dann gelb, wird bei dunkler Rotglut flüssig und verdampft bei starker Rotglut. Nach der Dampfdichte sind bei 1560° überwiegend  $\text{Sb}_4\text{O}_6$ -Moleküle vorhanden. Bei längerem Erhitzen an der Luft oder rascher im Sauerstoffstrom entsteht das Oxyd  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , das vermutlich eine Verbindung von Antimonoxyd mit Metaantimonsäure ist.

Durch Erhitzen mit Kohle, Wasserstoff, Kohlenoxyd oder Cyankalium wird das Oxyd leicht zum Metall reduziert. In Wasser, verdünnter Schwefel-



säure oder verdünnter Salpetersäure ist das Oxyd nicht löslich, wohl aber in Salzsäure, Weinsäure und Laugen.

Antimonhydroxyd,  $\text{Sb}(\text{OH})_3$ , fällt am reinsten aus Brechweinsteinlösung durch verdünnte Schwefelsäure aus, während über den Wassergehalt der mittels Lauge aus Antimonchlorürlösung erhaltenen Niederschläge sich nichts Bestimmtes sagen läßt, weil sie allmählich in das Anhydrid übergehen.

Das Antimonhydroxyd verhält sich amphoter, d. h. es bildet sowohl mit starken Basen als auch mit starken Säuren salzartige Verbindungen.

Die ersteren, Antimonite genannt, leiten sich von einer metaantimonigen Säure  $\text{SbO}_2\text{H}$  ab, z. B. die beiden gut kristallisierten Natriumsalze:  $\text{SbO}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , glänzende Oktaeder, schwer löslich in heißem Wasser,  $\text{SbO}_2\text{Na} \cdot 2\text{SbO}_2\text{H}$ , große, in Wasser fast unlösliche Kristalle. Dagegen lösen sich die Kaliumsalze sehr leicht in Wasser. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird von diesen Antimoniten zu Metall reduziert, desgleichen Chromate zu Chromiten.

Die zum Unterschied von Phosphor und Arsen überwiegend metallische Natur des Antimons kommt in den basischen Eigenschaften des Oxyds zur Geltung.

Löst man das Metall oder das Oxyd in heißer konzentrierter Schwefelsäure auf, so entsteht Antimonsulfat,  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ , das beim Abkühlen in langen seidenglänzenden Nadeln kristallisiert und an der Luft Wasser aufnimmt zu dem Hydrat  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ . Auch komplexe Sulfate sind bekannt, wie z. B.  $[\text{Sb}(\text{SO}_4)_2]\text{K}$ , kleine sechsseitige perlmutterglänzende Blättchen, und  $[\text{Sb}(\text{SO}_4)_2]\text{NH}_4$ , große irisierende Blätter.

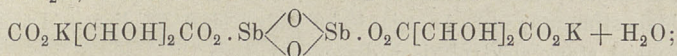
Antimonnitrat,  $\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$ , entsteht beim Auflösen von Antimonoxyd in kalter starker Salpetersäure und kristallisiert beim Eindunsten dieser Lösung über Ätzkali in kleinen perlgänzenden Kriställchen.

Antimonacetat,  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ , wurde durch Kochen des Oxyds mit Essigsäureanhydrid erhalten (Jordis und Meyer).

Komplexe Antimonoxalate, wie z. B.  $[\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{Na} + 2,5\text{H}_2\text{O}$ , große monokline Prismen,  $[\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{NH}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , prismatische Kristalle,  $[\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ , sternförmig gruppierte Nadeln, sind von Rosenheim dargestellt worden.

Durch Wasser werden diese Salze hydrolysiert und gehen zunächst teilweise in die basischen Antimonysalze über, in denen die Gruppe  $\text{SbO}$  mit dem Säurerest verbunden ist.

Das wichtigste und eines der am längsten bekannten Antimonsalze ist der Brechweinstein, Kaliumantimonyltartrat,  $(\text{OSb} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{K})_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ , vielleicht von der näheren Struktur:



er wird durch Kochen einer Weinsteinlösung mit Antimontrioxyd und Wasser erhalten. Er kristallisiert in rhombischen Pyramiden, die an der Luft das Kristallwasser verlieren und sich bei  $10^\circ$  in 14 Tln. Wasser lösen. Die Lösung schmeckt unangenehm metallisch und wirkt brechenenerregend. Als Tartarus emeticus oder Tartarus stibiatus diente dieses Salz in der Maximaldosis von 0,2 g als Brechmittel, wird aber neuerdings hierfür mehr und mehr durch das Apomorphin ersetzt. Als Beizmittel in der Färberei dient er im Verein mit Tannin noch in ausgedehntem Maße zur Fixierung basischer Farbstoffe.

Antimonpentoxyd,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , aus Antimon durch wiederholtes Abdampfen mit Salpetersäure dargestellt, ist ein gelbliches Pulver, das schon bei  $440^\circ$  ziemlich schnell in das Tetroxyd,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , übergeht, sich in Wasser nicht merklich löst, aber doch blaues Lackmuspapier rötet. Aus dieser Trägheit gegen



Wasser ersieht man recht deutlich den großen Unterschied des zu den typischen Metallen gehörigen Antimons vom Arsen und namentlich vom Phosphor, deren Pentoxyde sich lebhaft mit Wasser zu den leicht löslichen Säuren vereinigen. Immerhin kennt man Salze einer Pyro- und einer Metaantimonsäure.

Schmilzt man nämlich Antimonpentoxyd mit Ätzkali im Silbertiegel und löst dann in Wasser auf, so erhält man das saure pyroantimonsaure Kalium,  $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{K}_2\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , das sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 40 bis 50° schneller in Wasser löst und als Reagens auf Natriumsalze dient, weil das saure pyroantimonsaure Natrium,  $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{Na}_2\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , in Wasser fast unlöslich ist.

Schmilzt man Antimonoxyd mit Salpeter und kocht dann mit Wasser aus, so hinterbleibt das metaantimonsaure Kalium,  $\text{SbO}_3\text{K}$ , als weißes Pulver, das sich langsam in heißem Wasser löst.

Ein basisches Bleiantimoniat entsteht beim Zusammenschmelzen von Brechweinstein, Kochsalz und Bleinitrat. Es dient als Malerfarbe unter dem Namen Neapelgelb.

Die freien Säuren, wie Ortho-, Pyro-, Metaantimonsäure, sind nicht mit Sicherheit bekannt; denn man erhält nur weiße amorphe Pulver, wenn man die Salze mit Säuren zersetzt, die sich in Wasser nicht oder nur kolloidal auflösen.

### Verbindungen von Antimon mit den Halogenen.

Antimon(3)-Chlorid, Antimontrichlorid,  $\text{SbCl}_3$ , früher Butyrum antimonii (Antimonbutter) genannt, wird am besten aus Grauspießglanz dargestellt, indem man diesen mit der fünffachen Menge konzentrierter Salzsäure kocht, wobei Schwefelwasserstoff entweicht, dann die Salzsäure größtenteils abdestilliert, den Rückstand abkühlen läßt, vom Chlorblei oder anderen Verunreinigungen abgießt und schließlich abdestilliert. Eisenfrei gewinnt man das Chlorid aus dem unten besprochenen Oxychlorid durch Abdampfen mit Salzsäure und Destillieren.

Das Destillat erstarrt zu einer durchscheinenden weichen butterartigen Masse von rhombischen Kriställchen; Dichte 3,064 bei 26°, Schmelzp. 73,2°, Siedep. 223°, unzersetzt löslich in Schwefelkohlenstoff und Äther.

Das Antimontrichlorid löst viele Stoffe auf und eignet sich wegen seiner hohen Depressionskonstanten = 184 für kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen. Anorganische Salze sind in diesem Lösungsmittel meist stark elektrolytisch dissoziiert.

In wässrigen Alkalichloridlösungen löst sich das Trichlorid klar auf und bildet die komplexen farblosen Salze, wie  $\text{SbCl}_6\text{K}_3$  Kristallblätter,  $\text{SbCl}_6\text{Na}_3$  desgleichen,  $\text{SbCl}_6(\text{NH}_4)_3$  rechtwinklige Prismen.

Diese Salze, wie auch das Antimonchlorür selbst, dienen zum Brünieren von Eisen, z. B. von Gewehrläufen, weil sie auf dem Eisen einen rostschtützenden Überzug von Antimon erzeugen. Auch verwendet man das Natriumsalz oder das Magnesiumchloriddoppelsalz an Stelle des teureren Brechweinsteins zum Beizen von Geweben.

In wenig Wasser löst sich das Trichlorid klar auf, durch viel Wasser wird es hydrolytisch gespalten, zunächst in Oxychlorid,  $\text{SbOCl}$ , das früher als Algarotpulver medizinische Verwendung fand, und weiterhin bis zum wasserhaltigen Antimonoxyd.



Antimon(5)-Chlorid, Antimonpentachlorid,  $\text{SbCl}_5$ , entsteht beim Verbrennen von Antimon im Chlorgas, wird aber durch Sättigen von Trichlorid mit Chlor dargestellt.

Das Antimonpentachlorid ist im reinen Zustande eine farblose, meist aber etwas gelbliche Flüssigkeit vom spez. Gew. 2,346 bei  $20^\circ$ , Siedep.  $140^\circ$  (unter beginnender Zersetzung in Trichlorid und Chlor), Schmelzp.  $-6^\circ$ . Unter 68 mm Druck siedet das Antimonpentachlorid ohne Zersetzung bei  $102^\circ$  (R. Anschütz).

Wegen des leichten Zerfalls wirkt das Pentachlorid chlorierend auf viele organische Verbindungen, und da es durch Zuleiten von Chlor immer wieder regeneriert wird, ist es als vortrefflicher Chlorüberträger vielfach im Gebrauch; z. B. stellt man mittels Antimonpentachlorid aus Äthylen das Äthylenchlorid, aus Acetylen das Acetylendi- und -tetrachlorid dar. Zu solchen Reaktionen ist das Antimonpentachlorid wohl deshalb ganz besonders befähigt, weil es mit sehr vielen organischen Verbindungen, zumal denen der Benzolreihe, Anlagerungen eingeht, die vielfach kristallisiert erhalten wurden.

Mit anorganischen Chloriden bildet das Pentachlorid Salze einer Chlorosäure,  $\text{SbCl}_6\text{H}$ , die besonders von Weinland gründlich untersucht wurden, z. B.  $\text{SbCl}_6\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , sechseckige Platten, desgleichen  $\text{SbCl}_6\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SbCl}_6\text{Li} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , rechtwinklige vierseitige Tafeln.

Mit dem Trichlorid vereinigt sich das Pentachlorid in salzsaurer Lösung zu einer dunkelbraunen Säure,  $\text{SbCl}_6\text{H}_2$ , von der dunkelviolette oktaedrische Kristalle, wie  $\text{SbCl}_6\text{Rb}_2$  und  $\text{SbCl}_6\text{Cs}_2$ , dargestellt wurden. Nach der Zusammensetzung könnte man geneigt sein, hierin Abkömmlinge des Chlorids  $\text{SbCl}_4$  mit vierwertigem Antimon zu erblicken; doch deutet die intensive Färbung darauf hin, daß wir es mit komplexen Salzen zu tun haben, die drei- und fünfwertiges Antimon im selben Molekül vereint enthalten, weil fast allgemein in der anorganischen Chemie solche Doppelverbindungen, die dasselbe Element in mehreren Wertigkeitsstufen im Molekül enthalten, sehr auffallend gefärbt sind. Macht man diese Annahme, dann sind die obigen einfachen Formeln zu verdoppeln.

Mit kleinen Mengen eiskalten Wassers bildet das Pentachlorid Hydrate, wie  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SbCl}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , größere Mengen Wasser hydrolysieren vollkommen zu Pyroantimonsäure,  $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{H}_4$ . Mit Oxalsäure entsteht die merkwürdige Verbindung  $\text{C}_2\text{O}_4(\text{SbCl}_4)_2$  (R. Anschütz).

Antimontribromid,  $\text{SbBr}_3$ , bildet farblose rhombische Kristalle vom Schmelzp. 90 bis  $94^\circ$  und dem Siedep.  $275^\circ$ . Es entsteht und verhält sich dem Chlorür so ähnlich, daß hier eine nähere Besprechung unnötig erscheint.

Antimonpentabromid ist bisher im reinen Zustande nicht erhalten worden, doch kennt man die schwarzen oder tiefdunkelroten Salze der Säure sowie diese selbst, nämlich  $\text{SbBr}_6\text{H} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Antimontrijodid,  $\text{SbJ}_3$ , aus den Elementen in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff dargestellt, existiert in drei verschiedenen Kristallformen, von denen die stabilste rubinrote hexagonal kristallisierte mit Wismutjodid isomorph ist.

Antimontrifluorid,  $\text{SbF}_3$ , aus dem Oxyd mittels Flußsäure erhalten, bildet farblose rhombische Pyramiden oder bei überschüssiger Säure kleine Schüppchen und unterscheidet sich vom Trichlorid zumal dadurch, daß es von Wasser zwar mit saurer Reaktion, aber ohne Abscheidung eines Oxyfluorids gelöst wird. Es dient deshalb neuerdings als leicht lösliche Antimonbeize.

Antimonpentafluorid,  $\text{SbF}_5$ , in reiner Form erst von Ruff und Plato aus dem Pentachlorid- und wasserfreier Flußsäure dargestellt, siedet bei  $155^\circ$ ,



löst sich in Wasser unter heftigem Zischen klar auf. Aus dieser Lösung wird das Antimon durch Schwefelwasserstoff nur äußerst langsam gefällt, desgleichen durch Alkalicarbonate oder freie Alkalien. Mit Alkalifluoriden entstehen schön kristallisierte Salze der Säure  $\text{SbF}_6\text{H}$ .

### Verbindungen von Antimon mit Schwefel.

Antimon(3)-Sulfid, Antimontrisulfid,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , vom spez. Gew. 4,6 und dem Schmelzp.  $555^\circ$  ist als Hauptmineral des Antimons unter dem Namen Grauspießglanz schon erwähnt worden. Aus Lösungen der Salze des dreiwertigen Antimons fällt durch Schwefelwasserstoff das Trisulfid in orangeroten amorphen Flocken aus, die beim Trocknen dunkler werden und beim Schmelzen in das kristalline grauschwarze Sulfid übergehen.

In kolloider Form erhielt Schulze das Sulfid aus einer höchstens 0,5 proz. wässrigen Lösung von Brechweinstein durch Schwefelwasserstoff als tiefrote, im durchfallenden Licht klare, im auffallenden Licht stark opalisierende Flüssigkeit, welche von Elektrolyten schnell zum orangeröten amorphen Sulfid koaguliert wird.

Ein Oxysulfid,  $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$ , von schön roter Farbe findet sich in der Natur als Rotspießglanzerz. Künstlich erhält man ein ebenso zusammengesetztes schön karminrotes Pulver durch Erwärmen einer Lösung von Antimonchlorür in Natriumthiosulfat. Dieses findet als Antimonzinnober in der Malerei Verwendung.

Früher dienten unter den Namen Kermes mineralis, Antimonzinnober, Antimonrubin, Spießglanzsafran eine Reihe von Präparaten, die man teils auf trockenem, teils auf nassem Wege aus Antimonsulfid und Antimonoxyd darstellte und als schleimlösende, sowie erbrechenenerregende Mittel, namentlich bei Behandlung der Diphtherie, viel gebrauchte.

Nach Liebig's Vorschrift bereitete man den Kermes mineralis durch Kochen von Grauspießglanzpulver oder besser von gefällttem amorphen Antimontrisulfid mit Sodalösung; hierbei löst sich das Sulfid und fällt beim Erkalten als schön hellrotes Gemisch von Antimontrioxyd mit dem Trisulfid aus.

Antimon(5)-Sulfid, Antimonpentasulfid,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ , früher als Goldschwefel gleichfalls in der Medizin geschätzt, wird am reinsten aus dem Schlipfeschen Salz,  $\text{SbS}_4\text{Na}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , durch Fällung der Lösung mit 4 proz. Schwefelsäure oder aus der Lösung von Metaantimonsäure in 12 proz. Salzsäure mittels Schwefelwasserstoff dargestellt; dunkel-orangerote amorphe Fällung, die beim trockenen Erhitzen auf  $220^\circ$ , beim Erwärmen mit Wasser auf  $98^\circ$  und unter der Einwirkung des Sonnenlichts in Schwefel und in das Trisulfid gespalten wird. Vom Trisulfid unterscheidet sich das Pentasulfid durch seine Löslichkeit in Ammoniakwasser beim Erwärmen. Praktische Verwendung findet das Pentasulfid als Zusatz zum Kautschuk, indem es die Schwefelung (Vulkanisierung) dieses Materials befördert und auch als Streckungsmittel dient, ohne die Elastizität wesentlich zu schwächen. Die rotgefärbten Kautschukgegenstände verdanken diese Farbe dem Antimonpentasulfid.

Außerdem dienen Antimontrisulfid und -pentasulfid als leicht und mit starker Wärmeentwicklung verbrennbare Stoffe im Gemisch mit Kaliumchlorat in der Zündwarenindustrie.



Die beiden Antimonsulfide liefern, ähnlich wie die Arsensulfide, gut charakterisierte Sulfosalze, doch ist die Säurenatur beim Antimon weniger stark ausgeprägt, so daß die Antimonsulfide zwar in Alkalien und Alkalisulfiden, nicht aber in Ammoniumcarbonat löslich sind.

Vom Antimontrisulfid leiten sich ab die Salze der orthothioantimonigen Säure,  $\text{SbS}_3\text{H}_3$ , der pyrothioantimonigen Säure,  $\text{Sb}_2\text{S}_5\text{H}_4$ , der metathioantimonigen Säure,  $\text{SbS}_2\text{H}$ , und einer Säure  $\text{Sb}_4\text{S}_7\text{H}_2$ , z. B.  $\text{SbS}_3\text{K}_3$ , farblose Kristalle, desgleichen  $\text{SbS}_3(\text{NH}_4)_3$ ,  $\text{SbS}_2\text{K}$ , rote Prismen,  $\text{Sb}_4\text{S}_7\text{K}_2$  rote Oktaeder,  $\text{SbS}_2\text{NH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , gelbe violettschimmernde Nadeln usw.

Beim Kochen mit Schwefel gehen die gelösten Thioantimonite in die Thioantimoniate über. Von diesen zeichnet sich durch besonders große Kristallisationsfähigkeit aus das schon erwähnte Schlippinesche Salz:  $\text{SbS}_4\text{Na}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , große farblose bis blaßgelbliche reguläre Tetraeder, dargestellt durch Kochen von Grauspießglanzpulver mit  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts Schwefelblumen in 10 proz. Natronlauge.

Mit dem Selen bildet das Antimon ähnliche Verbindungen wie mit dem Schwefel, doch ist die Färbung tiefer als bei diesen. Z. B. ist das von Hofacker dargestellte Analoge zum Schlippineschen Salz, nämlich das Natriumselenantimoniat,  $\text{SbSe}_4\text{Na}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , zwar mit diesem isomorph und bildet in allen Verhältnissen Mischkristalle mit der Schwefelverbindung, ist aber rot gefärbt.

### Antimonwasserstoff, $\text{SbH}_3$ ,

vom Siedep. —  $18^\circ$  und dem Schmelzp. —  $91,5^\circ$ , entsteht zwar wie der Arsenwasserstoff bei der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff aus Zink und Säuren auf Antimonoxyde oder Antimonsalze, aber in viel geringerer Ausbeute. Zur Darstellung wird nach Stock entweder eine Legierung aus 4 Tln. Zink und 1 Tl. Antimon durch weinsäurehaltige Salzsäure zersetzt oder man trägt fein gepulvertes Magnesiumantimonid in kalte verdünnte Salzsäure ein. Das entwickelte Gas wird durch Kühlung mit flüssiger Luft vom freien Wasserstoff getrennt, wieder verflüchtigt und bei —  $65^\circ$  aufgefangen.

Der Antimonwasserstoff ist ein farbloses Gas von dumpfem, schwach an Schwefelwasserstoff erinnerndem Geruch und wohl ebenso giftig wie der Arsenwasserstoff. Schon sehr kleine Mengen des Gases erregen beim Einatmen Schwindel, Übelkeit und Kopfschmerz. Mäuse sterben in Luft mit 1 Proz.  $\text{SbH}_3$  sofort und gehen noch bei  $\frac{1}{100}$  Proz. nach mehreren Stunden zugrunde.

Wasser löst  $\frac{1}{5}$  seines Volumens an  $\text{SbH}_3$ , Alkohol löst das 15 fache, Schwefelkohlenstoff das 250 fache Volumen des Gases bei  $0^\circ$ .

Der Antimonwasserstoff ist eine so stark endotherme Verbindung, daß er, durch einen elektrischen Funken ausgelöst, unter Explosion in die Elemente zerfällt, wobei nach Stock und Wrede für 1 Mol (= 123 g) 34,27 Cal. entwickelt werden. Demgemäß findet auch schon bei gewöhnlicher Temperatur fortschreitender Zerfall statt, der durch das schon ausgeschiedene Metall zunehmend beschleunigt wird. Auch wässrige Alkalien wirken stark zersetzend.

Mit dem Luftsauerstoff tritt schon bei —  $90^\circ$  Oxydation ein, wobei das Antimon in der gelben Modifikation erscheint. Schwefelblumen bilden mit dem Antimonwasserstoff orangefarbenes Trisulfid und Schwefelwasserstoff.

Über den Nachweis von Antimonwasserstoff bei der Arsenprobe nach Marsh siehe dort.

### Kohlenstoff,

Zeichen C, von carbo (lateinisch die Kohle). Atomgewicht 12,00 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 4, in Ausnahmefällen = 2,

Schmelzpunkt und Siedepunkt über  $3600^\circ$ .

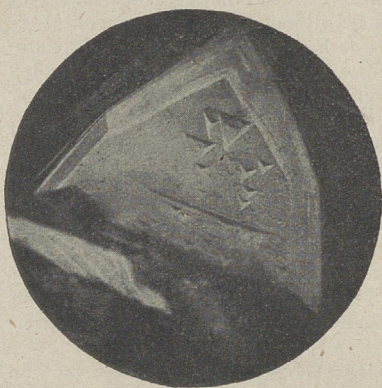
Der Kohlenstoff ist zwar auf der Erdoberfläche allgemein verbreitet, bildet aber doch vergleichsweise nur einen mäßigen Bruchteil,



nämlich 0,21 Proz. der uns erreichbaren Materie. Als Element tritt er auf in den beiden kristallisierten Formen des Diamanten und des Graphits sowie in amorphem Zustande mehr oder weniger rein als künstliche Kohle oder Ruß. Die natürlichen Kohlen, wie Braunkohle, Steinkohle, Anthrazit, sind niemals elementarer Kohlenstoff, sondern Gemenge sehr komplizierter Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff und Sauerstoff.

Der Diamant, vom spez. Gew. 3,5 bis 3,55 in den farblosen Arten und 3,0 bis 3,4 in den dunklen als Carbonados bezeichneten Formen, kristallisiert im regulären System als Oktaeder, Würfel, Hexakisoktaeder mit gekrümmten Kristallflächen und demgemäß abgerundeten

Fig. 64.



Kanten. Sehr oft zeigen sich auf den Flächen dreiseitig pyramidale Vertiefungen wie in Fig. 64. Hieran kann man unter Berücksichtigung der sonstigen Eigenschaften, den Diamanten am sichersten erkennen. Der Brechungsexponent des Diamanten für Licht von der Wellenlänge  $\lambda = 480$  ist 2,437, für  $\lambda = 508$  ist er 2,431, für  $\lambda = 533$  ist er 2,425, für  $\lambda = 589$  endlich = 2,417. Auf dieser außerordentlich hohen Lichtbrechung beruht das prächtige Farbenspiel, das reine farblose oder durch geringfügige Beimengungen

gelb, rot, blau gefärbte Diamanten zeigen, und deshalb zumeist wird er als Edelstein am höchsten geschätzt. Auch der eigenartige seidenähnliche Glanz des Diamanten hängt mit der Lichtbrechung zusammen.

Da die Diamantkristalle dem regulären System angehören, sollten sie optisch einfach brechend sein, d. h. einen Lichtstrahl von bestimmter Wellenlänge nur in einer Richtung ablenken und nicht in zwei polarisierte Strahlen nach verschiedener Richtung zerlegen. Trotzdem sind fast alle Diamanten mehr oder weniger deutlich doppelbrechend und zeigen unter dem Polarisationsmikroskop bei gekreuzten Nikols lebhafte Irisfarben. Man führt diese anomale Doppelbrechung ähnlich wie bei schlecht gekühlten oder gepreßten Gläsern auf innere Spannungen zurück, denen der Diamant bei seiner Bildung ausgesetzt gewesen ist.

Wichtiger noch als Glanz und Farbenspiel ist eine andere Eigenschaft des Diamanten, zumal der dunkel gefärbten Sorten, nämlich die enorme Härte. Diese beträgt nach der Mohsschen Härteskala 10, übertrifft<sup>1)</sup> somit alle bekannten Mineralien und Stoffe, vielleicht mit

<sup>1)</sup> Da die Mohssche Härteskala mit Diamant = 10, Korund = 9, Topas = 8, Quarz = 7 nur angibt, daß der Stoff mit niederer Ordnungszahl von demjenigen mit höherer geritzt wird, ohne die Größe des Härteunterschiedes



alleiniger Ausnahme von Borcarbid. Wegen dieser Härte dient der Diamant in Pulverform als Schleifmittel für Edelsteine, insonderheit für Diamanten selber, dann in Form von Kristallen oder Kristallsplittern als Einlage in die Spitzen von Gesteinsbohrern zum Bohren besonders harter Gesteinsarten sowie zum Schneiden von Glas. Hierfür ist nur eine natürliche Kristallkante zu gebrauchen, in deren Richtung der Schnitt geführt werden muß. Das Glas wird hierbei nicht bloß geritzt, sondern durch die Keilwirkung der unter Druck einsetzenden Kristallkante gespalten. Außerdem fertigt man aus Diamanten die Ösen zum Ziehen feinsten Drähte harter Metalle.

Die nicht als Schmucksteine, sondern lediglich wegen ihrer Härte verwendbaren Diamanten nennt man Diamantbort, und die dunklen, besonders festen und harten werden Carbonados genannt.

Man hat bei dem Gebrauch als Härtematerial stets zu beachten, daß Diamant wohl sehr hart, aber zugleich auch ziemlich spröde ist, so daß man ihn in einem Stahlmörser leicht pulvern kann.

### Vorkommen und Gewinnung des Diamanten.

Bis zum Anfang des 18. Jahrhunderts war Indien der einzige Fundort. 1727 wurden die Fundstellen von Brasilien (Minas Geraes) entdeckt, Anfang des 19. Jahrhunderts die des Ural, dann die von Australien und 1867 fand man die ausgedehnten Vorkommnisse von Diamanten in Südafrika. Dieses letztere Vorkommen ist nicht nur technisch, sondern auch wissenschaftlich von besonderer Bedeutung; denn es läßt im Gegensatz zu den vorgenannten Schlüsse ziehen auf die Entstehung des Diamanten. Dieser findet sich nämlich in Südafrika besonders in der Gegend von Kimberley in einer aus Serpentin (durch Wasser zersetzter Olivin,  $\text{SiO}_4\text{Mg}_2$ ) bestehenden bläulichgrauen, öfters grünlichgrauen Gesteinsmasse, dem blue ground, die vulkanische Schlotte (pipes) ausfüllt. Diese Schlotte zeigen ovalen bis kreisförmigen Querschnitt, setzen senkrecht in die Tiefe und verengen sich allmählich nach unten zu, woraus man schließen muß, daß sie von vulkanischen Massen gebildet wurden, die unter gewaltigem Druck aus sehr großer Tiefe nach oben gepreßt wurden und die dort anstehende permisch-triassische Karrooformation durchbrachen. Da hier die Diamanten vielfache Ätzfiguren aufweisen und oft so zersprungen sind, daß zusammengehörige Bruchstücke sich räumlich getrennt finden, ist nicht anzunehmen, daß die Diamanten sich erst bildeten, nachdem die vulkanischen Massen schon ihre Ruhelage in den oberen Erdschichten erreicht hatten, sondern daß die Diamanten in der geschmolzenen, in sehr tiefen Regionen unter hohem Druck stehenden Masse kristallisierten, fertig gebildet mit dieser nach oben befördert und dabei teilweise zerbrochen wurden. Später zudringende Wässer haben dann das ursprüngliche Muttergestein des Diamanten, den Kimberlit, größtenteils in wasserhaltige Magnesiumsilikate umgewandelt und so die Isolierung der Diamanten durch natürliche oder künstliche Wasch- und Schlämmprozesse vorbereitet.

zu berücksichtigen, gibt sie ein nur ganz unvollständiges Bild von der Leistungsfähigkeit dieser Stoffe als Härtematerialien. Um genauere Werte zu erzielen, wird eine gegebene Menge Schleifpulver auf bestimmter Unterlage an Probekörpern bis zur Unwirksamkeit verschliffen und der an den Körpern erzielte Substanzverlust ermittelt. Setzt man so für Korund den Wert 1000, so ist für Diamant 140 000, für Topas 194, für Quarz 175, für Kalkspat 5,6 und für Talk 0,04 zu setzen. Hieraus erhellt die gewaltige Überlegenheit des Diamanten über alle anderen Mineralien.



Obwohl man bisweilen sehr große Diamanten, wie den 3024 Karat<sup>1)</sup> schweren „Cullinan“, in diesen Schloten gefunden hat, ist der Gehalt des blue ground an Diamant nicht nur äußerst wechselnd, sondern auch durchschnittlich sehr gering. So wird er in den reichsten Gruben, wie der Kimberleygrube, nur zu 0,1 g auf 1000 kg Gestein, in der Premiermine nur zu 0,05 g, in Koffisfontein nur zu 0,01 g gefunden. Deshalb belaufen sich die Gewinnungskosten für 1 Karat günstigenfalls auf 10 bis 12  $\mathcal{M}$ .

#### Produktion von Diamant im Jahre 1910:

Südafrikanische Union	Deutsch-Südwestafrika
5456559 Karat	846695 Karat
Brasilien	Indien
150000 Karat	78 Karat
	Australien
	3606 Karat

Südafrika überwiegt demnach alle anderen wichtigen Gewinnungsgebiete bei weitem, doch stehen die afrikanischen Diamanten sowohl als Schmuck- wie auch als Härtematerialien bedeutend niedriger im Preise als z. B. die brasilianischen. Namentlich die dunklen brasilianischen Carbonados werden wegen ihrer Festigkeit und Härte außerordentlich hoch geschätzt.

Die künstliche Herstellung von Diamant ist bisher nur andeutungsweise gelungen. So schmolz Friedländer Olivin ( $\text{SiO}_4\text{Mg}_2$ ) im Knallgasgebläse unter Rühren mit Kohlestäbchen und fand danach winzige 0,001 bis 0,01 mm messende braune oktaedrische Kriställchen, die sich nicht von Diamanten unterschieden. Auch v. Haßlinger und J. Wolf erhielten durch Niederschmelzen von Magnesiumsilikaten mit 1 bis 2 Proz. Graphit und Magnesium, Eisen, Aluminium als Brennstoffen bis zu 0,05 mm große farblose Oktaeder, die als Diamant bestimmt wurden.

H. Moissan stützte seine Versuche auf das Vorkommen von Diamanten in einem als Meteorit angesprochenen Eisen von Cañon Diablo, das übrigens vielleicht tellurischer Abkunft ist, und sättigte reines Eisen bei den Temperaturen des elektrischen Ofens (2500 bis 3000°) mit Kohle, kühlte rasch ab und fand bis 0,5 mm große diamantähnliche Kristalle, die allerdings einen viel höheren Aschegehalt aufwiesen, als natürliche Diamanten ihn je zeigen.

Wenn auch im Hinblick auf Versuche von W. Prandtl sowie O. Ruff nicht bezweifelt werden darf, daß nach den erwähnten und auch nach manchen anderen vom Verfasser angewendeten Verfahren winzige Diamanten erhalten werden können, so sind doch die Ausbeuten so gering und die dabei waltenden Bedingungen so kompliziert und unübersichtlich, daß an eine technische Gewinnung vorerst nicht zu denken ist und auch der Bildungsvorgang des Diamanten noch durchaus unklar ist.

E. Baur schließt in Anlehnung an die neuesten Bestimmungen der Verbrennungswärme des Diamanten von W. A. Roth (für 1 g Diamant = 7869 cal., für 1 g Graphit 7855 cal.), daß der Graphit die stabile Kristallisationsform sei und daß der Diamant als die spezifisch schwerere, dichtere Form nur unter außerordentlich hohem Druck, wie im Erdinneren (s. die vulkanischen Vorkommnisse des Diamanten in Südafrika), mit anderen Kohlenstoffformen im Gleichgewicht stehen bzw. auf deren Kosten wachsen könne. Da aber der Kohlenstoff überaus zahlreiche Verbindungen liefert, die nicht

<sup>1)</sup> Unter Karat verstand man ursprünglich das Gewicht eines Johannisbrotkernes, gegenwärtig in Deutschland 0,205, in Österreich 0,206 g. Diese Einheit, die also etwa  $\frac{1}{5}$  g entspricht, ist allgemein üblich für die Bemessung von Edelstein-, auch Goldwerten nach dem Gewicht.



im Gleichgewicht mit den Komponenten entstehen, also im streng physikalisch-chemischen Sinne instabil sind, ist wohl anzunehmen, daß der Diamant sich auch unter Bedingungen gebildet hat, die weit abliegen von einem Gleichgewicht mit anderen Kohlenstoffformen. Unter solchen Bedingungen dürfte wohl die vorübergehende Bildung von Carbiden<sup>1)</sup> als die wahrscheinlichste gelten, aus denen dann der Kohlenstoff als Diamant kristallisiert hervorging.

**Chemisches Verhalten von Diamant.** Der Diamant ist sehr widerstandsfähig gegen chemische Agenzien auch bei hohen Temperaturen, soweit nicht Sauerstoff dabei wirksam wird. Säuren und Basen, auch Flußsäure, greifen ihn nicht an, wohl aber schmelzender Salpeter oder Alkalicarbonatschmelzen. Fein gepulverter Diamant wird von konzentrierter Calciumhypochloritlösung, wohl unter teilweiser Anätzung, in ein Pulver verwandelt, das sich in ammoniakalischem Wasser als trübe, milchige Suspension löst (K. A. Hofmann).

An der Luft erhitzt, verbrennt der Diamant bei ungefähr 850°, aber sehr langsam, im reinen Sauerstoff verbrennt er bei 700 bis 800° mit hellem Aufleuchten zu Kohlensäure, die von V. Meyer durch Darstellung charakteristischer Salze bestimmt als solche erkannt wurde.

Bei Abschluß von Luft und Sauerstoff in nichtoxydierenden Gasen, wie Wasserstoff und Stickstoff, auch in Kohle eingebettet, kann, wie Doelter fand, Diamant bis auf 2500° erhitzt werden, ohne mehr als eine nur oberflächliche Schwärzung zu erleiden.

### Graphit.

Der Graphit vom spez. Gew. 2,1 bis 2,3 kristallisiert hexagonal, hat die äußerst geringe Härte von 0,5 bis 1, ist undurchsichtig, schwarz und leitet im Gegensatz zum Diamanten die Wärme und den elektrischen Strom sehr gut, er ist ein Leiter erster Klasse. Undurchsichtigkeit und elektrisches Leitvermögen einerseits, Durchsichtigkeit und Mangel an Leitfähigkeit andererseits stehen nach den Lehren der Physik in engem Zusammenhang insofern, als die Leitfähigkeit auf der Anwesenheit von frei beweglichen Elektronen in dem Material (hier Graphit) beruht, wogegen die Durchlässigkeit für Licht die Gegenwart elastisch gebundener und darum schwingungsfähiger Elektronen voraussetzt. Ein durchsichtiger Stoff mit elastisch gebundenen, also nicht frei ausbreitungsfähigen Elektronen kann deshalb kein Leiter erster Klasse sein, wogegen ein undurchsichtiger Stoff mit frei beweglichen Elektronen, je nach deren Zahl und je nach der räumlichen Nähe seiner Teilchen, den elektrischen Strom mehr oder weniger vollkommen leiten wird.

**Vorkommen des Graphits.** Der Graphit findet sich in weit größerer Menge in der Natur als der Diamant, und zwar in Gängen und Lagern kristalliner Urgebirgsmassen, bisweilen, wie in Passau, auch in schuppiger Ausbildung im Gneis. Die wichtigsten Vorkommnisse sind die

<sup>1)</sup> Hier ist insbesondere die Ähnlichkeit von Siliciumcarbid,  $\text{SiC}$ , mit dem Diamanten nach Härte, Lichtbrechung und Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einwirkungen auffallend.



vom Berge Batugol in Sibirien nahe den Grenzen Chinas, von Ceylon, von Tikonderoga im Staate New York, von Iglau in Mähren und von der Passauer Umgebung.

Abgesehen von dem wechselnden Aschengehalt unterscheiden sich diese Vorkommnisse insbesondere dadurch, daß manche Graphite, wie die von Tikonderoga, nach dem Befeuchten mit rauchender Salpetersäure und darauffolgendem Erhitzen zur Rotglut sich sehr stark aufblähen, während andere, wie die sibirischen, sich hierbei nicht verändern.

Graphit dient in ausgedehntestem Maße als Schreibmaterial in den Bleistiften, deren Härte man durch verschieden hohen Zusatz an Ton und je nach dem Brennen abstuft, ferner gleichfalls mit Ton geformt und gebrannt zu Schmelztiegeln, die infolge der Wärmeleitfähigkeit des Graphits Temperaturwechsel verhältnismäßig gut vertragen und das Schmelzgut vor dem Zutritt von Luftsauerstoff schützen, weil der Graphit diesen verbraucht; sodann als Schmiermittel für Maschinenteile, wozu ihn seine weiche fettige Beschaffenheit befähigt, und schließlich zur Herstellung von Elektroden, die als ausgesägte Stücke reinen Graphits gegen chemische Stoffe, namentlich Chlor, sehr widerstandsfähig sind, und in der Galvanoplastik.

Der Graphitstaub haftet nämlich infolge seiner fettigen Beschaffenheit in einer äußerst dünnen zusammenhängenden Haut auf dem bestrichenen Gegenstand und gestattet so, Formen auch aus nichtleitenden Stoffen auf galvanischem Wege zu reproduzieren, wobei gleichzeitig durch die dünne Graphitschicht das Ablösen des Abdruckes von der Form erleichtert wird.

**Künstlicher Graphit.** Wo immer Kohlenstoff bei hohen Temperaturen und unter gewöhnlichen Druckverhältnissen aus Lösungen sich abscheidet, so z. B. aus Eisen im grauen Gußeisen, aus Silber, Nickel, Kupfer oder aus siliciumhaltigen Schmelzen, erscheint er in Form von Graphit.

Technisch wichtig ist das Verfahren der Acheson Graphite Company in Niagara Falls, wo bei den hohen Temperaturen des elektrischen Bogens aus einem Gemisch von Koks und Quarz zunächst Siliciumcarbid,  $\text{SiC}$ , entsteht, das dann infolge der hohen Temperatur zerfällt, so daß Graphit hinterbleibt und Silicium sich verflüchtigend an den weniger heißen Stellen erneut Carbid bildet, das später gleichfalls zu Graphit und Silicium zerfällt, so daß ein verhältnismäßig geringer Zusatz von Quarz genügt, um schließlich große Mengen amorpher Kohle in Graphit zu verwandeln.

Im Jahre 1910 wurden gewonnen:

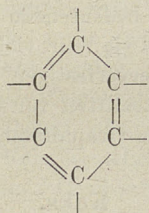
Bayern . . . . .	7 415 Tonnen
Österreich . . . . .	33 131 „
Ceylon . . . . .	32 033 „
Vereinigte Staaten von Nordamerika . . . . .	35 000 „
Italien . . . . .	12 500 „
Mexiko . . . . .	2 300 „



**Chemisches Verhalten von Graphit.** Da der Graphit in der Natur mit Quarz gemengt als Graphitschiefer, besonders in Gneisen und den damit in Verbindung stehenden Kalklagern, meist in Granitkontaktzonen vorkommt, ist anzunehmen, daß er bei hohen Temperaturen ähnlich wie der künstliche Graphit entstanden sei. Dementsprechend ist der Graphit ebenso wie die übrigen Kohlenstoffarten nicht schmelzbar und beginnt erst bei der Temperatur des elektrischen Flammenbogens, um 3600°, zu verdampfen. Auch gegen chemische Agenzien ist der Graphit sehr unempfindlich.

Doch verbrennt er an der Luft leichter als der Diamant, nämlich schon bei 700°, und läßt, im Sauerstoffstrom verbrennend, wegen seiner größeren Dichte bedeutend höhere Temperaturen erreichen als Koks und Holzkohle. Durch Salpetersäure und Kaliumchlorat oder Salpetersäure und Permanganat wird er zu Graphitsäure oxydiert: grünlichgelbe Blättchen, die aus Pseudomorphosen nach dem Graphit bestehen und ungefähr 56 Proz. C, 42 Proz. O, 2 Proz. H<sub>2</sub> enthalten. Beim Erhitzen zerfällt diese Graphitsäure unter Hinterlassung von graphitischer Kohle. Hieraus wie aus ihrer Unlöslichkeit und auffallenden Reaktionsträgheit kann man schließen, daß die Graphitsäure ein sehr hochmolekulares Gebilde ist, in welchem die Kohlenstoffatome wie im Graphit selbst noch in großer Zahl miteinander verbunden sind.

Wie die Kohlenstoffatome im Graphit und teilweise wohl auch in den übrigen schwarzen Formen des Kohlenstoffs gebunden sind, läßt sich aus einem weitergehenden Oxydationsprodukt, nämlich der Mellithsäure erschließen, die namentlich bei anodischer Oxydation entsteht und als Benzolhexacarbonsäure, C<sub>6</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>6</sub>, erkannt wurde. Da hier die nichtoxydierten Kohlenstoffatome wie im Benzol selbst in Form eines Sechsecks geordnet sind nach der näheren Strukturformel



so ist anzunehmen, daß die Substanz des Graphits durch netzartige An- und Übereinanderreihung solcher Sechsecke zustande kommt. Der Durchmesser dieser Benzolsechsecke ist mit Hilfe der Röntgenstrahlenbeugungsbilder zu  $12,4 \times 10^{-8}$  cm und ihre maximale Dicke zu  $1,19 \times 10^{-8}$  cm ermittelt worden.

Während im Diamant, dem Grundtypus der aliphatischen Verbindungen (s. Methan und folgende) die vier Valenzen untereinander gleichartig sind, gehen beim Graphit, dem Grundtypus der aromatischen Gebilde (s. Benzol) in den Ebenen von jedem Kohlenstoffatom drei gleichwertige Valenzen aus, die dasselbe mit den nächsten Kohlenstoffatomen



koppeln. Die vierte Valenz dagegen ist den drei erwähnten völlig ungleichwertig, sie dient dazu, abwechselnd nach oben oder nach unten zeigend, die Kohlenstoffebenen miteinander zu verknüpfen. Aus dem verhältnismäßig großen Abstand, in dem diese vierte Valenz ihre Wirkung ausübt, ist zu schließen, daß die Bindung der Kohlenstoffebenen untereinander eine lockere ist. Dies zeigt sich deutlich in der leichten Spaltbarkeit des Graphits (P. Debye).

Um den Graphit von Retortenkohle, Koks und allen amorphen Kohlearten zu unterscheiden, erhitzt man ihn nach E. Donath und A. Lang mit wasserfreiem Natriumsulfat bis zur Sinterung, wobei der Graphit nicht angegriffen wird, während die anderen Kohlenstoffarten unter Bildung von Schwefelnatrium oxydiert werden.

Als **amorphe Kohlearten** bezeichnet man die im wesentlichen aus Kohlenstoff bestehenden Zersetzungsrückstände gasförmiger, flüssiger oder fester Kohlenstoffverbindungen. Streng genommen gibt es keinen amorphen Kohlenstoff, denn nach den Röntgenspektren besitzen auch die mattschwarzen Rußkohlen dieselbe Anordnung der Atome wie der Graphit, aber die außerordentlich kleinen Kristallindividuen sind unregelmäßig übereinander gehäuft, so daß keine geordnete Begrenzung sichtbar wird.

Äußerlich steht dem Graphit am nächsten die Retortenkohle, fälschlich auch Retortengraphit genannt. Sie scheidet sich an den Wänden der Retorten bei der Leuchtgasfabrikation in festen dichten Massen ab, indem die gasförmigen Destillationsprodukte der Steinkohle an den sehr heißen Retortenwänden teilweise unter Austritt von Kohlenstoff zerfallen. Sie enthält nur wenige Prozente Asche, zeigt die Dichte 2, gleicht dem Graphit wegen ihrer Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einwirkungen und namentlich wegen ihres bedeutenden Leitvermögens für den elektrischen Strom. Deshalb wird sie sehr viel als Elektrodenmaterial sowie nach dem Pulvern und Wiederverfestigen mit Zusätzen an Ton, Flußspat und dergleichen zu Kohlestiften für Bogenlampen gebraucht. Sie ist aber zum Unterschied vom Graphit sehr hart.

### Koks.

In größter Menge wird als Brennmaterial, zu Umsetzungen bei hoher Temperatur sowie zum Füllen säurebeständiger Absorptionsanlagen der Koks dargestellt.

Hierzu werden die geeigneten Sorten Steinkohle entweder zum Zwecke der Leuchtgasgewinnung in Retorten aus feuerfestem Ton geglüht (Gaskoks), oder man füllt nasses Kohlenklein in sehr große Verkokungsöfen, erhitzt möglichst rasch und hoch und erhält so unter dem eigenen Druck der hochgeschichteten Kohlemassen den dichten Hüttenkoks in großen, nach der Richtung der fortschreitenden Hitze basaltähnlich zerklüfteten Stücken. Hüttenkoks ist dichter und fester als



Gaskoks und infolge der nassen Aufbereitung unter tunlichster Entfernung der Gangart auch ärmer an Asche (meist nur 5 Proz.). Die Zusammensetzung von Hüttenkoks nach Abzug der Asche beträgt: 94 bis 96 Proz. C, 1 Proz. H, 2 bis 4 Proz. O, 0,5 bis 1 Proz. N.

Wegen seiner dichten Beschaffenheit und seines hohen Heizwertes von 7000 bis 8000 Cal. für 1 kg eignet sich der Hüttenkoks besonders für metallurgische Zwecke, insbesondere für die Eisengewinnung im Hochofen, auch für Kalk- und Zementöfen, Zentralheizungen und dergleichen mehr.

In Deutschland wurden 1909 dargestellt 21,4 Millionen Tonnen Hüttenkoks aus etwa 29 Millionen Tonnen Steinkohlen, so daß gegen 20 Proz. der Steinkohlenförderung diesem Zweck dienten, während nur 5 Proz. in den Leuchtgasanstalten verbraucht wurden.

Sehr wichtig ist die gute Ausbeute an Ammoniak (aus 100 kg trockener Kohlen gegen 1,2 kg Ammonsulfat), die bei der Kokerei infolge der Gegenwart von Wasserdampf höher ist als bei der Leuchtgasfabrikation. Außerdem gewinnt man bei der Kokerei ähnlich wie bei der Leuchtgasbereitung ein allerdings etwas kohlenstoffärmeres Gas von 5000 bis 6000 Cal. Heizwert für 1 m<sup>3</sup>, und zwar in solchen Mengen, daß die deutschen Kokereien jährlich 2 bis 3 Milliarden Kubikmeter Heizgas auf diesem Wege liefern konnten. Dazu kommen noch 600 000 t Teer mit 80 000 t Benzol.

### Holzkohle.

Die Holzkohle wird durch Erhitzen von Holz unter Luftabschluß dargestellt entweder im Walde selbst in Meilern oder neuerdings zur Gewinnung der wertvollen Destillationsprodukte: Holzteer, Holzessig, Holzgeist, Aceton, in geschlossenen Retorten. Die Holzkohle behält die Gestalt des Holzes bei, ist sehr porös und schwimmt wegen der massenhaft vorhandenen Gasräume auf Wasser. Die wirkliche Dichte schwankt je nach der Herkunft und der Temperatur der Bereitung von 1,45 bis 2,0. Die Zusammensetzung hängt gleichfalls von der Temperatur ab, der man das ursprüngliche Holz aussetzt, sowie von der Schnelligkeit und der Dauer der Erhitzung. Doch erhält man auch durch stundenlanges Glühen bei 1500° keineswegs reinen Kohlenstoff, sondern eine Substanz mit 94,5 Proz. C, 0,7 Proz. H, 4,8 Proz. O und N.

Da mit zunehmender Temperatur und Erhitzungsdauer die Kohle dichter und deshalb weniger leicht entzündlich wird sowie auch ihre Absorptionsfähigkeit mehr und mehr verliert, geht man absichtlich meist nicht über 500 bis 600°. Die für die Pulverfabrikation wichtige Faulbaumkohle wird mittels überhitztem Wasserdampf von 300 bis 350° dargestellt und enthält meist nicht über 72 Proz. C. Solche bei möglichst niedriger Temperatur bereitete, noch ganz unfertige Kohle entzündet sich an der Luft bei 300° und wird von dieser schon bei 104° merklich zu CO<sub>2</sub> oxydiert.



**Adsorptionen durch Kohle.** Wegen ihrer Porosität ist die Holzkohle und in noch höherem Grade die gleichfalls durch trockenes Erhitzen gewonnene Knochenkohle sowie die Blutkohle hervorragend befähigt, Gase, Dämpfe, sowie namentlich höher molekulare gelöste Stoffe zu adsorbieren<sup>1)</sup>.

So nimmt z. B. Holzkohle bei 15° für 1,57 g = 1 ccm Kohle auf: 178 ccm NH<sub>3</sub>, 166 ccm HCl, 165 ccm SO<sub>2</sub>, 99 ccm N<sub>2</sub>O, 97 ccm CO<sub>2</sub>. Dabei werden für 1 g des kondensierten Gases 200 bis 500 cal. frei. Mit sinkender Temperatur nimmt diese Adsorption sehr stark zu, wie besonders J. Dewar zeigte: für 1 ccm der aus Kokosnußschale hergestellten braunschwarzen Kohle werden aufgenommen:

Ad- sorbiertes Gas	Bei 0° in ccm. von 0° u. 760 mm ccm	Bei — 185° in ccm von 0° u. 760 mm ccm	Bei der Adsorption entwickelte Wärme cal.	Siedepunkt Grad
H <sub>2</sub>	4	35	9,3	— 252,6
N <sub>2</sub>	15	155	25,5	— 195,7
O <sub>2</sub>	18	230 (bei — 180°)	34,0	— 182,7
Ar	12	175	25,0	— 186,1
He	2	15	2,0	— 268,5
CO	21	190	27,5	— 190,0

Von dieser stark auswählenden Adsorption macht man Gebrauch zur Trennung der Gase, sowie zur Herstellung tiefer Vakua. Fig. 65 zeigt eine kleine Hittorfsche Röhre, an die ein Gefäß mit Kokoskohle angeschmolzen ist. Verbindet man die Elektrodenenden mit einem mittelgroßen Funkeninduktor, so geht entweder keine oder nur eine blitzartige Funkenentladung durch, solange die Röhre mit Luft von Atmosphärendruck gefüllt ist. Nun erwärmt man das Gefäß mitsamt der Kokoskohle auf etwa 200° und saugt mit der Wasserstrahlpumpe die hierbei aus der Kohle tretenden, vorher adsorbierten Gase und Dämpfe größtenteils fort. Dann schließt man die Hähne und schließliches Eintauchen in einen Becher mit flüssiger Luft. Setzt man jetzt den Funkeninduktor in Tätigkeit, so erblickt man bald das einem Druck von etwa 1 mm entsprechende Entladungsbild. Dann aber breitet sich das Glimmlicht auf der Kathode aus, es tritt der dunkle Raum zwischen der Kathode und der Kapillare mehr und mehr hervor, während die Lichterscheinung im Anodenraum schwächer wird. Man ist nun bei ungefähr  $\frac{1}{10}$  mm Druck angelangt. Dieser sinkt aber noch weiter und nun sieht man fast nur noch das grüne fluoreszierende Leuchten des von den Kathodenstrahlen getroffenen Glases. Entfernt man den Becher mit der flüssigen Luft, so verdampft die von der Kohle bei der tiefen Temperatur adsorbierte Luft in dem Maße, als die Wärme von

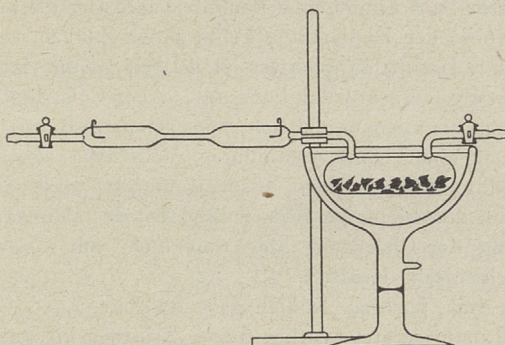
<sup>1)</sup> Adsorptionserscheinungen umfassen die Verteilung eines Stoffes auf zwei nicht mischbare Stoffe (Phasen), wenn die Oberfläche eine entscheidende Rolle spielt.



außen zutritt, und die Entladungserscheinungen stellen sich in der umgekehrten Reihenfolge wieder ein. Auch bei den Sprengwirkungen von flüssige Luft-Kohlemischungen kommt die Fähigkeit der Kohle, bei tiefen Temperaturen die Gase, insbesondere den zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoff festzuhalten, vorteilhaft zur Geltung.

Eine ähnliche Erscheinung wie die Adsorption der Gase durch Kohle ist die Benetzung derselben mit Flüssigkeiten. Auch hierbei wird Wärme entwickelt, und zwar bei  $0^{\circ}$  für 1 g Holzkohle und Wasser 4,1 cal. Es handelt sich hier wie dort um Kompressionswärme und man kann berechnen, daß hierbei durch die Oberflächenkräfte der Kohle die benetzenden Stoffe bis zu 6000 Atm. an die Oberfläche gepreßt

Fig. 65.



Gasabsorption durch Kokosnußkohle.

werden. Wenn nun im Wasser irgendwelche Stoffe gelöst sind, so werden diese in der gepreßten Flüssigkeitsschicht auf der Kohle festgehalten. Sind diese Stoffe in der gepreßten Flüssigkeit leichter löslich als in der darüber stehenden nicht gepreßten, so reichern sie sich an der Kohlenoberfläche an, man nennt dies positive Adsorption. In anderen Fällen, wie bei einigen Salzen, sinkt die Löslichkeit mit dem Druck und dann ist die adsorbierte Flüssigkeitsschicht ärmer an Salz als wie die obenstehende Flüssigkeit; diese wird dadurch konzentrierter, weil ihr ja von der Kohle vorwiegend Wasser entzogen wurde; dies nennt man negative Adsorption.

Die weitaus häufigere positive Adsorption steigt im allgemeinen mit dem Molekulargewicht der gelösten Stoffe und sind diese nicht kristallischer, sondern kolloider Natur, so werden sie von der Kohle so vollkommen adsorbiert, daß sie praktisch aus der Flüssigkeit verschwinden. Darauf beruht die Reinigung von Trinkwasser mittels Kohlefiltern oder innen verkohlten Holztonnen, die Entfärbung des Zuckersaftes mittels Knochen- oder Holzkohle, die Entfernung der höher molekularen Fuselöle aus dem Rohspiritus, das Entziehen von Bitterstoffen oder Alkaloiden aus Pflanzensäften und ähnliche praktisch wichtige Vorgänge.



Schüttelt man eine wässrige Jodjodkaliumlösung mit Kohle, so wird durch die Adsorptionskräfte das Jod aufgenommen und somit schließlich die Spaltung der Verbindung  $KJ_3$  bewirkt.

Auch bei vielen hydrolysierbaren Salzen, wie solchen der Tonerde, des Eisens, der seltenen Erden, kann die Kohle in gewissem Sinne chemische Arbeit leisten, indem sie den hydrolytisch abgespaltenen Basenteil fixiert und damit den Gleichgewichtszustand zugunsten weiterer Hydrolyse verschiebt.

Bei den Adsorptionen durch Kohle gilt wie bei allen Adsorptionen überhaupt nicht mehr der einfache Verteilungssatz:  $Konz_1 = k \cdot Konz_2$ , wonach das Verhältnis des sich zwischen zwei Phasen (s. früher Wasser, Schwefelkohlenstoff) verteilenden gelösten Stoffes (s. früher Jod) konstant ist, sondern dieser Satz nimmt eine kompliziertere Gestalt an:  $(Konz_1)^n = k \cdot Konz_2$ , wobei der Exponent  $n$  keine ganze Zahl zu sein braucht, sondern meist mit Dezimalen behaftet ist. Doch ist die Zahl  $n$  für ein ganz bestimmtes System natürlich konstant. Aber es ist fast unmöglich, zwei Kohlenarten von genau gleicher Adsorptionskraft zu finden oder, wenn man nach einer ganz bestimmten Vorschrift arbeitet, immer wieder ein Produkt von gleichem Adsorptionswert zu erhalten. Denn dieser hängt von den kleinsten Einzelheiten bei der Bereitung ab, weil die Entwicklung der Oberfläche hier weit mehr zur Geltung kommt als bestimmte chemische Kräfte.

Will man mit porösen Kohlen irgendwelche Adsorptionen ausführen, so muß man sie stets vorher durch Erhitzen bis auf etwa 300° größtenteils von den adsorbierten Gasen oder Dämpfen befreien, um die Oberfläche für neue Wirksamkeit bloßzulegen. Auch hat man zu beachten, daß die Kohle auf leicht oxydierbare Stoffe den Luftsauerstoff zu übertragen vermag und daß sie schon bei gewöhnlicher Temperatur reduzierend wirken kann, z. B. auf die Salze der Edelmetalle. Man macht davon Gebrauch zur Gewinnung des Goldes aus den Chlorwasserauszügen goldhaltiger Pyritabbrände, indem man die Lösungen über ausgedehnte Kohlefilter rinnen läßt, auf denen sich dann das Gold abscheidet.

Läßt man gebrauchte Kohlefilter, wie solche zur Trinkwasser- oder Rübensaftreinigung verwendete, an der Luft liegen, so wird der Luftsauerstoff auf die adsorbierten Keime oder Farbstoffe übertragen, diese also werden oxydiert und das Kohlefilter ist danach wieder zu neuem Gebrauch fertig.

### Ruß.

Unter Ruß versteht man amorphe Kohle, die sich aus leuchtenden Flammen abscheidet, wenn man dieselben durch einen kalten Gegenstand abkühlt. Es ist dies der Kohlenstoff, der aus kohlenstoffreichen Gasen durch die Hitze der Verbrennung frei wird, dabei ins Glühen gerät und so die Leuchtkraft der Flammen bedingt, bei Unterbrechung der Verbrennung durch vorzeitige Abkühlung aber als solcher erhalten bleibt.



Technisch wichtig sind: Kienruß aus harzreichen Hölzern, Ölruß aus Öllampen, für Tusche geeignet, Naphthalinruß, Anthracenruß aus Rohanthracen, besonders dem darin enthaltenen Phenanthren, stammend. Auch durch Zersetzung von Acetylen gewinnt man neben freiem Wasserstoff den Acetylenruß. Je nach den Temperaturen, denen der Ruß ausgesetzt worden war, liegt seine Entzündungstemperatur von 370 bis 440° und seine Dichte bei 1,78 bis 1,87. Wegen seiner feinen Verteilung und seiner absolut schwarzen Farbe ist Ruß ein vorzügliches altbekanntes Färbemittel insbesondere für Druckerschwärze. Auch dient er wegen seiner starken Adsorptionswirkungen, ähnlich wie Holzkohle oder Kohle aus den sulfithaltigen Abfällen der Papierindustrie, als Darmdesinfizienz bei Ruhrerkrankungen sowie zum Füllen von Kohlekissen für Wundbehandlung.

**Chemische Eigenschaften der amorphen Kohle.** Außer der von 300° an möglichen Verbrennung mit dem Luftsauerstoff wird amorphe Kohle schon bei 100° langsam zu Kohlensäure oxydiert und in Gegenwart von Lauge wird sie nach K. A. Hofmann bei 200° zu Formiat und Oxalat oxydiert. Salpetersäure oxydiert zu braunen humusartigen Stoffen und weiterhin zu Mellithsäure und Oxalsäure. Die Ausbeute an Mellithsäure,  $C_6(CO_2H)_6$ , ist aber so schwankend, daß hieraus kein bestimmter Schluß auf den Bau der Kohlemoleküle gezogen werden kann. Günstigstenfalls gewannen H. Meyer und K. Steiner aus Fichtenkohle 40 Proz. Mellithsäure. Man darf nicht vergessen, daß die amorphe Kohle niemals reiner Kohlenstoff ist, sondern ein kompliziertes Gemenge mehr oder weniger weitgehend zersetzter Kohlewasserstoffsauerstoffverbindungen, die durch den Verlust an Wasserstoff und Sauerstoff immer kohlereicher und immer höher kondensiert werden, je höher die Glühtemperatur war und je länger die Erhitzung dauerte.

Daraus erklärt es sich, daß alle amorphen Kohlen bei Temperaturen unter dem Entzündungspunkt mit dem Luftsauerstoff stets ein Gemenge von CO und CO<sub>2</sub> geben (Rhead und Wheeler), indem wahrscheinlich zuerst Anlagerungsverbindungen (ungefähr C<sub>100</sub>O<sub>1</sub>) entstehen, die dann wieder zerfallen.

Bei anodischer Sauerstoffentwicklung werden Kohleanoden ähnlich wie von konzentrierter Salpetersäure angegriffen, kochende konzentrierte Schwefelsäure oxydiert die Kohle zu Kohlendioxyd, nach K. A. Hofmann und R. Vetter am vollständigsten in Gegenwart geringer Mengen Quecksilbersulfat.

Hier wie bei allen chemischen Angriffen ist die amorphe Kohle um so widerstandsfähiger, je höher und länger sie vorher geglüht worden war.

**Mineralische Kohlen.** Diese sind ihrer Zusammensetzung nach gleichfalls stets Gemenge hochkondensierter Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff- und wohl auch Stickstoffverbindungen.



Am kohlenstoffreichsten ist der Anthrazit mit etwa 94 Proz. C, 2 bis 3 Proz. H, 2 bis 3 Proz. O, 0,1 bis 0,5 Proz. N und einem Heizwert von 8000 bis 9000 Cal. für 1 kg.

Die Steinkohlen schwanken nach ihrer Herkunft von 75 bis 90 Proz. C, 4,5 bis 5,5 Proz. H., 5 bis 16 Proz. O, 0,5 bis 1,5 Proz. N und liefern 7000 bis 8000 Cal. für 1 kg.

Technisch unterscheidet man: Magerkohlen, die mit kurzer Flamme brennen, wenig Gase liefern und keinen fest zusammengebackenen Koks, sondern einen sandigen pulverigen Destillationsrückstand hinterlassen.

Fettkohlen geben zwar nicht viel, aber mit stark leuchtender Flamme brennende Gase. Diese namentlich im Ruhrgebiet häufigen Kohlen liefern gut zusammenbackende Rückstände und eignen sich deshalb für Koksbereitung.

Gaskohlen geben viel Gas und gut gesinterten Koks.

Gasflammkohlen liefern gegen 40 Proz. ihres Gewichtes an Gas und brennen deshalb mit langer Flamme.

Die Kohlenförderung Deutschlands ist mit mehr als 150 Millionen Tonnen Steinkohlen jährlich zu bewerten, die englische auf 250 Millionen Tonnen, die der Vereinigten Staaten Nordamerikas auf 260 Millionen Tonnen, wenn man das Mittel aus den Jahren 1905 bis 1909 wählt.

Die Gesamtmenge Steinkohlen, die auf der Erde zugänglich sind, wird von Stevenson auf mehr als 500 Billionen Tonnen geschätzt. Ein allgemeiner Mangel an diesem wichtigsten Brennstoff ist in den nächsten hundert Jahren nicht zu befürchten, da einerseits erst kürzlich neue Kohlenlager entdeckt wurden, z. B. in China sowie auf Spitzbergen, und andererseits die Technik des Bergbaues sich immer mehr vervollkommenet, so daß früher unzugängliche Tiefen von mehr als 1000 m unter der Oberfläche schon jetzt abgebaut werden können.

Unter Berücksichtigung dieser Verbesserungen der Förderungsmöglichkeit darf man annehmen, daß z. B. die schlesischen Kohlenvorräte bei der jetzt geltenden Gewinnung von 22 Millionen Tonnen jährlich auch im nächsten Jahrtausend nicht erschöpft werden.

**Entstehung der Steinkohlen.** Es fragt sich nun, wie diese ungeheuren Anhäufungen von Kohle entstanden sind. Wir folgen hier im wesentlichen den Ausführungen von Johannes Walther in seinem ausgezeichneten Werke: Geschichte der Erde und des Lebens.

Kohlenstoffreiche Ablagerungen sind in den Gesteinen aller Formationen zu finden. Graphitschiefer beobachten wir im Gneis und Glimmerschiefer des gefalteten Grundgebirges. Im kambrischen Ton von Kanada findet sich eine kohlenreiche Einlagerung; die silurischen Graptolithenschiefer enthalten bis zu 23 Proz. Kohlenstoff. Schwarze Rußschiefer begegnen uns im Devon, dann folgen die mächtigen Steinkohlenlager des unteren und oberen Carbon und der nachfolgenden Permperiode. Triaskohlen sind aus Virginia und Deutschland bekannt, reich ist der asiatische Jura an Kohlenlagern, die Kreide von Hannover beginnt mit abbauwürdigen Kohlen und in Nordamerika dauert die Kohlebildung der Kreideperiode bis ins Eozän. Endlich folgen die weit-



verbreiteten Braunkohlen der oligozänen und miozänen Tertiärschichten und die Torfablagerungen der Gegenwart. Die aus dieser Aufeinanderfolge sich ergebende Gesteinsreihe:

				Bildungszeit
Torf	mit durchschnittlich	50	Proz. C	Gegenwart
Braunkohle	"	70	" C	Tertiär
Steinkohle	"	85	" C	Carbon
Anthrazit	"	92	" C	Carbon
Graphit	"	99	" C	Archaisch

schien einer ununterbrochenen Umwandlungsreihe zu entsprechen, der Kohlenstoffgehalt schien mit zunehmendem geologischen Alter zu steigen. So betrachtete man die rezente Entstehung der Torflager allgemein als den Vorgang, durch welchen in immer längeren Zeiträumen zugleich unter dem Druck der lastenden Gesteinsdecken zuerst Braunkohle, dann Steinkohle und endlich Graphit entstand. Der Nachweis, daß die Graphitlager in Ceylon echte Gänge im Gneis bilden, führte aber notgedrungen zu der Ansicht, daß solche Graphite auf eruptivem Wege entstanden seien. In zahlreichen anderen Fällen ist seither der Nachweis geführt worden, daß auch andere Graphitlager auf rein chemischem Wege gebildet worden sind. Aber auch für die folgenden Glieder wurde der zuerst vermutete genetische Zusammenhang ausgeschaltet, seitdem Donath und Bräunlich bewiesen haben, daß Braunkohle und Steinkohle in ihrer chemischen Natur vollkommen voneinander verschieden sind und durch keinen Vorgang ineinander übergeführt werden können.

Geologisch ließ sich zunächst feststellen, daß alle vorcarbonischen Kohlenschichten im Meere entstanden sind. Dagegen sind alle permischen, triassischen, jurassischen, kretazischen (Kreide) und tertiären Kohlen festländische Bildungen. Die Carbonkohlen dagegen stammen von Pflanzen, die in litoralen Brackwassersümpfen wuchsen. Ihre mächtige Entwicklung verdanken sie dem gewaltigen Aufschwung, den das Pflanzenleben nahm, als dieses fähig wurde, aus dem Meere heraus durch das Litoralgebiet in das Festland einzuwandern. Solange die Flora fast ausschließlich noch im Meere lebte, vermochte sie nicht große Anhäufungen von Kohle zu liefern. Auch als sie in die Süßwasserseen und Sümpfe des permischen Festlandes eingedrungen war, minderte sich die kohlebildende Kraft, aber in jenen Zeiten, wo sie den Brackwassergürtel sumpfiger Küstengebiete durchschritt, häuften sich jene mächtigen Kohlenlager auf, die für die Obercarbonzeit der nördlichen Halbkugel so bezeichnend sind.

Auch allgemein klimatische Ursachen haben bei der carbonischen Kohlebildung eine Rolle gespielt. Nach der tiergeographischen Verbreitung ist anzunehmen, daß in den älteren paläozoischen Zeiten auf der ganzen Erde ein sehr gleichmäßiges Klima herrschte; und da die während der Carbon- und Permzeit in den Kohlenflözen niedergelagerten Mengen von Kohlenstoff ausschließlich durch den Assimilationsprozeß grüner Pflanzen aus atmosphärischer Kohlensäure entstanden sein müssen, so kann man schließen, daß die Summe der freien Kohlensäure in den Hüllen der Erde damals beträchtlich höher gewesen sein muß als gegenwärtig. Ein höherer Kohlensäuregehalt der Luft bedingt aber nach Arrhenius eine vollkommenere Absorption der Sonnenstrahlung und damit eine erhöhte Aufspeicherung der Wärme auf der Erdoberfläche, wodurch der Pflanzenwuchs weiter gefördert wurde und das Wachstum von dem Klima der Jahreszeiten und der geographischen Breite unabhängiger wurde.

Von höheren Pflanzen dieser litoralen Sumpfflora beteiligten sich an der Kohlebildung Keilblattgewächse, Schachtelhalme, Schuppenbäume und Farne, sämtlich Pflanzen mit gewaltigem Blattreichtum und starker Entwicklung des unterirdischen Wurzelsystems, außerdem noch Algen, wie z. B. die Gattung



Pila, die zwar so klein ist, daß auf 1 cm<sup>3</sup> gegen 250 000 Stück gehen, die aber doch ganze Schichten der sogenannten Bogheadkohlen bildet.

Aus der Tatsache, daß man bisweilen zentimeterdicke Zwischenschichten von Pollenstaub zwischen den Kohlenflözen findet, schließt man, daß die bewegte Luft, daß Windbrüche die Pflanzenteile, Äste, Zweige, Blätter, Samen, Fruchtstände und Pollen zusammentrieben. Wie zahlreiche Pilzhypen zeigen, spielten Mikroben bei der Umwandlung dieses pflanzlichen Abfalls in Kohle eine wichtige Rolle. Es vollzog sich eine Art von Gärung, die etwa nach folgendem Schema verlief: Cellulose  $(C_6H_{10}O_5)_n = \text{Kohle } (C_9H_9O \text{ durchschnittlich}) + \text{Methan} + \text{Kohlensäure} + \text{Wasser}$ .

Die Anwesenheit von Methan in den fetten Steinkohlen (bisweilen 8 cm in 1 cm Kohle), die gelegentlich durch die Bildung schlagender Wetter verhängnisvoll wird, bietet eine Gewähr dafür, daß die Bildung der Steinkohle auf einem Gärungsvorgang beruht, weil sich Methan bei der Gärung von Cellulose im Flußschlamm als Sumpfgas noch heute vor unseren Augen bildet. Dagegen hat der Druck der später aufliegenden Erdschichten auf den chemischen Bildungsvorgang der Steinkohle keinen Einfluß gehabt, wohl aber bewirkte er die mechanische Verfestigung der Massen.

Unter besonderen Umständen entstanden gewisse Kohlenarten, die man technisch schon lange durch besondere Namen unterscheidet:

Die Bogheadkohlen sind, wie vorhin erwähnt, durch Anhäufung von Süßwasseralgen entstanden, deren Reste man mikroskopisch noch genau nachweisen kann.

Die Kannelkohle (= candle, Kerze, weil sie mit gelblicher Flamme wie eine Kerze brennt) stammt wesentlich von Sporen und sporenreichen Fruchtständen ab. Außer leicht vergasbaren Stoffen, bis zu  $\frac{1}{5}$  des Gewichtes, gibt sie bei der Destillation viel Paraffine.

Der bei den Rauchscheiden der Steinkohlenfeuerungen sich so unliebsam geltend machende Schwefelgehalt der Steinkohlen rührt von den Schachtelbäumen her; denn die Asche unserer Equisetaceen enthält jetzt noch über 14 Proz. schwefelsauren Kalk. Dieser wird durch gärende organische Stoffe zu Calciumsulfid reduziert, aus dem dann die Schwefelverbindungen in den Steinkohlen und auch die dort vielfach anzutreffenden Bildungen von Schwefel-eisen, FeS<sub>2</sub>, unter eindringenden eisenhaltigen Wässern stammen.

In chemischer Hinsicht ist die Steinkohle bis jetzt noch wenig erforscht; doch haben Pictet sowie Franz Fischer durch Extraktion bei niederen Temperaturen verschiedene Bestandteile daraus isoliert, die größtenteils zu den hydroaromatischen Verbindungen, z. B. hydriertem Fluoren und ähnlichen, gehören.

Die seit mehr als 60 Jahren eingehend untersuchten Produkte der Steinkohlendestillation geben über die chemische Natur der Steinkohle keinen Aufschluß, weil durch die hohe Temperatur weitestgehende chemische Umlagerungen stattfinden müssen; aber eben diese Destillationsprodukte, kurzweg als Steinkohlenteer bezeichnet, sind das wesentlichste Material der organischen Chemie.

Die Braunkohlen sind ihrer Abstammung nach dem Torf verwandt, der sich noch heute in den Torfmooren durch einen Verwesungsprozeß aus Sumpfpflanzen des süßen Wassers, insbesondere Sphagnumarten, bildet. Doch war zu der Zeit, als sich die Braunkohlenlager zu bilden begannen, nämlich im Tertiär, das Klima im allgemeinen viel milder und feuchter, so daß eine sehr üppige Flora große Mengen kohlenstoffhaltigen Materials anhäufen konnte. Durch die Länge der inzwischen verstrichenen Zeit — die Geologen schätzen diese auf viele hunderttausend Jahre — ist aber die Verwesung viel weiter vorgeschritten als beim Torf, und der Druck der aufliegenden Schichten hat soweit verfestigend gewirkt, daß die Braunkohle äußerlich der Steinkohle ähnlich geworden ist. Von dieser läßt sie sich, wie schon der Name sagt,



leicht unterscheiden, weil sie, mit alkalischen Flüssigkeiten erwärmt, braune Stoffe abgibt.

Gute böhmische Braunkohle enthält lufttrocken noch gegen 20 Proz. Wasser und gibt für 1 kg 4500 bis 5500 Cal. Verbrennungswärme. Auf trockene Substanz berechnet ergibt sich ihre Zusammensetzung zu 65 bis 75 Proz. C, 5 bis 6 Proz. H, 20 bis 30 Proz. O, 1 bis 2 Proz. N. Bei der trockenen Destillation liefert sie nicht wie hoch erhitzte Steinkohle Stoffe der Benzolreihe, sondern überwiegend gesättigte Kohlenwasserstoffe: Paraffine.

Die deutschen Braunkohlen, namentlich aus der Provinz Sachsen, sind erdig, sehr wasserreich (40 bis 60 Proz. Wasser) und enthalten so viel unverbrennliche Beimengungen, daß für 1 kg oft nur 2500 Cal. Brennwert erzielt werden. Wegen ihrer Lagerung in den oberflächlichen Erdschichten sind sie aber so leicht abzubauen (meist nur Tagebau), daß sie als billigstes Heizmaterial für die chemische Industrie von großer Bedeutung sind. Die Fabriken werden, z. B. bei Bitterfeld, in der nächsten Nähe dieser Braunkohlenlager angelegt und können so ohne teure Kohlenfrachten den Energiebedarf ihrer Betriebe aus der sonst wertlosen Braunkohle schöpfen.

### Verbindungen des Kohlenstoffs.

Diese können hier nur zum allergeringsten Teil behandelt werden, da sie, streng genommen, in das Sondergebiet der organischen Chemie gehören. Einige aber, die für die anorganische Chemie von besonderer Bedeutung sind, müssen hier schon Platz finden.

### Kohlendioxyd oder Kohlensäureanhydrid, $\text{CO}_2$ ,

Schmelzpunkt  $-57^\circ$ , Siedepunkt  $-79^\circ$ , kritische Temperatur  $+31,9^\circ$ , spezifisches Gewicht im festen Zustand bei  $-79^\circ = 1,56$ . 1 Liter des Gases wiegt bei  $0^\circ$  und 760 mm  $= 1,977$  g, Dichte  $= 1,529$  (Luft  $= 1$ ).

**Vorkommen.** Findet sich frei in der Luft gegenwärtig nur zu etwa 3 bis 4 Raumtl. auf 10 000 Rauntle. Luft, also zu 0,3 bis 0,4 Liter oder 0,6 bis 0,7 g auf  $1 \text{ m}^3$  Luft, sammelt sich aber infolge der Verbrennungs- und Atmungsprozesse (die vom Menschen ausgeatmete Luft enthält 4 bis 5 Proz.  $\text{CO}_2$ ) stellenweise so erheblich an, daß sie die Atmung beeinträchtigt.

Aus dem Erdinnern dringt bisweilen fast reines Kohlendioxyd hervor, so bei Trier, Brohl, Andernach, Bernhardshall bei Salzingen, im Höllental im Fichtelgebirge, in der Hundsgrotte von Neapel.

In Deutschland wird dieses natürliche Kohlendioxyd aufgefangen, durch Druck verflüssigt und kommt so in Mengen von 14 000 t jährlich in den Handel. Auch in vielen Quellwässern findet sich freie Kohlensäure (Säuerlinge).

Viel größere Mengen Kohlensäure finden sich gebunden als Salze in der Natur. Die meisten Quell- und Flußwässer enthalten doppelkohlensaurer Kalk,  $\text{Ca}(\text{CO}_3\text{H})_2$ , gelöst, der in kleineren Mengen den erfrischenden Geschmack des Trinkwassers bewirkt, in größeren aber das Wasser „hart“ macht (s. später unter Kalk).

Als fester kohlensaurer Kalk, Kalkstein, Marmor, Kreide oder als isomorphe Mischung von Calcium- und Magnesiumcarbonat, Dolomit, sind ungeheure Mengen Kohlensäure festgelegt und dem Assimilations-



prozeß entzogen. Bedenkt man, daß diese im Laufe der Erdgeschichte aus Sedimenten entstanden, jetzt ganze Gebirge und weite Bedeckungen des flachen Landes bildenden Massen größtenteils aus ursprünglich freiem Kohlendioxyd und dem bei der Verwitterung kristalliner Silikate freiwerdenden Kalk gebildet wurden, so kommt man zu der Überzeugung, daß in älteren Erdperioden der Kohlensäuregehalt der Luft viel größer gewesen sein muß, daß damit eine viel reichere Vegetation möglich war und daß auch die klimatischen Verhältnisse früher andere waren als gegenwärtig (s. weiter oben über die Bildung der Steinkohle). Ferner ergibt sich, daß der zwar allmählich, aber unaufhaltsam fortschreitende Verwitterungsprozeß der kristallinen Urgesteine immer neue Mengen Kohlensäure bindender Basen liefert und damit die für den Assimilationsprozeß nötige freie Kohlensäure vermindert, so daß schließlich das pflanzliche und damit auch das tierische Leben einem immer fühlbarer werden den Kohlenstoffmangel entgegengeht. Nur durch vulkanische Kräfte, nämlich durch die Hitze in tiefen Erdschichten, kann in der Natur aus dem kohlensauren Kalk oder Dolomit wieder Kohlendioxyd freigemacht werden. Da aber diese kohlensauren Salze als sedimentäre Bildungen mehr an der Erdoberfläche liegen müssen und die Erdrinde von außen nach innen zu mehr und mehr erkaltet, kann auf diese Weise die Verarmung an freier Kohlensäure wohl verzögert, aber nicht aufgehoben werden.

**Der Kreislauf des Kohlenstoffs in der belebten Welt.** Die Pflanze spaltet in den grünen Chlorophyllkörpern die Kohlensäure mit Hilfe der Energie der Lichtstrahlen in Sauerstoff und bindet den Kohlenstoff zu Kohlehydraten,  $(\text{COH}_2)_n$ , das Tier verbraucht diesen gebundenen Kohlenstoff und gibt ihn bei der Atmung als Kohlensäure wieder aus, wobei die freiwerdende Energie dieser Oxydation die Lebensfunktionen ermöglicht; beide geben bei der Verwesung oder Verbrennung den Kohlenstoff gleichfalls wieder als Kohlensäure ab.

**Darstellung.** Im Laboratorium stellt man das Kohlendioxyd am bequemsten im Kippschen Apparat aus Marmor und Salzsäure dar:  $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ , oder man erhitzt Magnesit auf 400 bis 500°:  $\text{MgCO}_3 = \text{CO}_2 + \text{MgO}$ , bzw. Natriumbicarbonat auf 100 bis 200°:  $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ .

Ganz reines Kohlendioxyd erhält man durch Erhitzen eines Gemisches von 1 Tl.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit 3 Tln.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

In der Technik wird, abgesehen von der natürlichen Kohlensäure, der Bedarf gedeckt aus den Gasen der Feuerungen oder aus den Kalköfen, wo der kohlensaure Kalk durch heftiges Glühen zerlegt wird:  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ .

**Eigenschaften.** Kohlendioxyd ist unter gewöhnlichem Druck und bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas, das im sichtbaren Teil des Spektrums keine merkbare Lichtabsorption ausübt. Wohl aber zeigt es in dem unserem Auge unsichtbaren Gebiet des Ultrarot zwei starke



Absorptionsbänder, die so ausgeprägt sind, daß schon der geringe Gehalt der Atmosphäre an Kohlendioxyd (etwa 0,03 Proz.) ausreicht, um sie erkennen zu lassen. Für die Erwärmung der Atmosphäre hat diese Eigenschaft eine besondere Bedeutung, weil infolge der Absorption der ultraroten Wärmestrahlen von seiten des Kohlendioxyds je nach dessen Konzentration ein mehr oder weniger großer Teil der Sonnenstrahlen von der Atmosphäre aufgenommen wird. Arrhenius hat von diesem Umstand ausgehend die Klimawechsel der Vorzeit zu erklären versucht.

Bei  $+31,9^{\circ}$  liegt die Grenze, oberhalb deren das Kohlendioxyd durch noch so großen Druck nicht mehr verflüssigt oder verfestigt werden kann. Man nennt dies die kritische Temperatur und den hier zur Verflüssigung eben ausreichenden Druck von 77 Atm. den kritischen Druck.

Bei  $0^{\circ}$  braucht man 34,3 Atm., bei  $-10^{\circ}$  26,0 Atm., bei  $-20^{\circ}$  19,3 Atm., bei  $-30^{\circ}$  14 Atm., bei  $-40^{\circ}$  9,8 Atm., bei  $-50^{\circ}$  6,6 Atm. zur Verflüssigung.

**Versuche.** Öffnet man das Ventil einer mit flüssigem Kohlendioxyd gefüllten, schräg nach unten gerichteten Bombe, so wird flüssiges Kohlendioxyd unter starkem Druck herausgepreßt, kann aber bei dem geringeren Druck der Umgebung von 1 Atm. nicht bestehen, sondern verdampft zum Teil, und der Rest wird durch den mit dieser Verdampfung verbundenen Wärmeentzug unter den Schmelzpunkt, nämlich bis auf Siedep.  $-79^{\circ}$  abgekühlt, so daß er zu einer schneeigen Masse erstarrt.

Die Sublimationswärme des festen Kohlendioxyds beträgt bei  $-79^{\circ}$  142,4 cal. für 1 g. Dieser Kohlendioxydschnee bietet also einen sehr beträchtlichen Kältevorrat, mit dessen Hilfe man eingetauchte Gefäße abkühlen und den darin befindlichen Stoffen bedeutende Wärmemengen entziehen kann. Um aber die Berührung mit den abzukühlenden Gegenständen inniger zu gestalten, als dies der pulverige Kohlendioxydschnee ermöglicht, mischt man ihn mit Äther und erhält so ein Kältebad von etwa  $-80^{\circ}$ , in dem man Quecksilber sehr schnell zum Gefrieren bringt, desgleichen Chloroform oder Glycerin.

Preßt man mittels einer gewöhnlichen Handpresse (Aktenpresse) den Kohlendioxydschnee in Holzformen zu kleinen Schälchen, so wird durch die Verkleinerung der Oberfläche die Verdampfung so weit verzögert, daß diese Gebilde stundenlang bei Zimmertemperatur bestehen bleiben.

Legt man eine in der Hand erwärmte Messingkugel von etwa 2,5 cm Durchmesser auf solchen gepreßten Schnee, so hört man einen eigenartigen Ton, der von den Lufterschütterungen herrührt, die durch die rhythmische Verdampfung des Kohlendioxyds ausgelöst werden. Wenn nämlich die warme Kugel die Oberfläche des festen Kohlendioxyds berührt, pufft eine gewisse Menge vergastem Kohlendioxyds auf, wirft die Kugel ein wenig in die Höhe, wodurch die Wärmezufuhr und damit die Verdampfung unterbrochen wird. Sobald aber die Kugel wieder herabgefallen ist, findet eine neue Verpuffung statt usw. Ist die Kugel recht warm, so wird der Ton höher, weil dann die Wiederholungen schneller aufeinander folgen als bei geringerem Temperaturunterschied. Da die Unterlage nicht ganz eben ist, bzw. sich bald etwas aushöhlt, ist der Antrieb des aufpuffenden Gases auf die Kugel

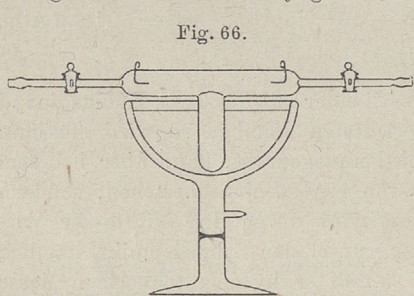


nicht genau zentral gerichtet und deshalb gerät die Kugel bald in auffällige Rotation.

Drückt man die Klinge eines Federmessers auf das gepreßte Kohlendioxyd, so vernimmt man hohe schrille Töne, weil der elastische Stahl besonders schneller Schwingungen fähig ist.

Wirft man Stückchen von gepreßtem Kohlendioxyd in Wasser, so sinken sie zunächst unter, weil das spezifische Gewicht gegen 1,56 beträgt. Durch die Wärmeübertragung aus dem Wasser auf das feste Kohlendioxyd verdampft dieses aber von außen nach innen zunehmend und überzieht sich mit einer silberglänzenden Gashaut, aus der Blasen von gasförmigem Kohlendioxyd austreten, welche die Kohlendioxydstückchen nach oben reißen, wo sie ihre Gashaut teilweise verlieren und dann wieder herabsinken.

Weil der Siedepunkt des Kohlendioxyds bei  $-79^{\circ}$ , der von flüssiger Luft aber bei ungefähr  $-187^{\circ}$  liegt, kann man durch Kühlung mit flüssiger Luft Kohlendioxydgas so weit kondensieren, daß in einem



Herstellung  
eines Vakuums nach E. Erdmann.

vorher mit diesem Gas gefüllten Raum der Druck unter 1 mm herabsinkt, wenn man von außen mit flüssiger Luft abkühlt. Fig. 66 zeigt diese Verwendungsmöglichkeit, auf die E. Erdmann aufmerksam machte.

Mittels der beiden Hähne läßt man Kohlendioxydgas durch das Rohr strömen, bis die Luft verdrängt ist, schließt dann die Hähne und verbindet die eingeschmolzenen Drahtenden mit

einem mittleren Funkeninduktor. Zunächst können bei hoher Spannung nur blitzartige Entladungen durch das Gas treten. Taucht man aber das untere Ansatzrohr in einen mit flüssiger Luft gefüllten Becher, so sammelt sich infolge der Abkühlung das Kohlendioxyd als Schnee im Ansatzrohr an, der Druck im Gasraum zwischen den Elektroden sinkt mehr und mehr und demgemäß gleitet die Elektrizität zunehmend leichter mit glänzender ausgedehnter Lichterscheinung durch das verdünnte Gas, bis schließlich der Druck so weit sinkt, daß das Leitvermögen des Innenraumes wieder abnimmt.

**Energie der Bildung von Kohlendioxyd.** Das Kohlendioxyd entsteht aus Kohlenstoff beim Verbrennen unter sehr bedeutender Wärmeentwicklung von 7869 cal. für 1 g Diamant oder 7855 cal. für 1 g Graphit oder 8090 bis 8140 cal. für 1 g amorphe Kohle. Auf 1 g-Atom Kohlenstoff, d. h. auf 12 g Kohlenstoff, kommt somit die Wärmeentwicklung von 97 bis 97,6 Cal. für amorphe Kohle.

Man kann somit aus 1 kg amorpher Kohle so viel Wärme gewinnen, als erforderlich ist, um rund 8100 kg Wasser von  $19^{\circ}$  auf  $20^{\circ}$  zu erwärmen. Hierauf beruht die außerordentliche Bedeutung des Kohlenstoffs als Heizmaterial.



Weil manche andere Elemente, wie z. B. Phosphor, Magnesium, Aluminium, Natrium, unter viel auffälligerer Lichterscheinung verbrennen als der Kohlenstoff, ist wiederholt der Gedanke aufgetaucht, diese für besondere Zwecke als noch leistungsfähigere Heizstoffe heranzuziehen. Deshalb ist es wichtig, festzustellen, daß der Kohlenstoff die meisten anderen Brennstoffe an kalorischer Wirkung überbietet.

Es liefern in abgerundeten Zahlen auf je 1 kg berechnet:

Eisen . . . . .	1070 Cal.	Aluminium . . . . .	7 000 Cal.
Zink . . . . .	1300 "	Kohlenstoff . . . . .	8 100 "
Natrium . . . . .	2200 "	Silicium . . . . .	8 000 "
Phosphor . . . . .	6000 "	Wasserstoff . . . . .	34 200 "
Magnesium . . . . .	6000 "		

Ungefähr gleichwertig mit dem Kohlenstoff ist demnach das Silicium, aber ganz abgesehen von seiner kostspieligen Gewinnung bildet dieses ein nicht flüchtiges festes Verbrennungsprodukt, das Siliciumdioxid,  $\text{SiO}_2$ , das naturgemäß die weitere Verbrennung hemmen muß.

Sehr bedeutend überlegen ist nach dem Wärmewert der Verbrennung der Wasserstoff; aber dieser ist ein Gas, von dem 1 kg mehr als  $10 \text{ m}^3$  Raum einnimmt (unter gewöhnlichem Druck), wodurch, ganz abgesehen von den Herstellungskosten für Wasserstoff, umständlichere Vorrichtungen zur Verbrennung nötig sind als bei dem festen, nicht flüchtigen Kohlenstoff.

In handlicher Form bietet sich uns der Wasserstoff verbunden mit dem Kohlenstoff in den Kohlenwasserstoffen der organischen Chemie, z. B. im Petroleum,  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$  bis  $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ , mit einem Brennwert von rund 12 000 Cal. für 1 kg, im Paraffin, Benzol u. dgl.

Bekanntlich hat die für jede Calorie (Kilogrammcallee) verschwundener Wärme entstandene mechanische Energie den Wert von 427 mkg und man könnte demgemäß aus 1 kg Kohlenstoff  $8100 \times 427 \text{ mkg}$  Arbeit gewinnen durch die Verbrennung der Kohle zu Kohlendioxid. Dies setzt aber eine bisher nicht vollkommen realisierbare Vorrichtung voraus, und nach dem zweiten Hauptsatz der Wärmelehre kann nur ein von der Temperatur des Wärmeüberganges abhängiger Teil der Wärme als frei verfügbare äußere Arbeit  $A$  gewonnen werden.

In der für chemische Betrachtungen geeigneten Form stellt sich dieser Satz folgenderweise dar:  $A - U = T \frac{dA}{dT}$ , worin  $U$  die Wärmetönung des Vorganges im Kalorimeter gemessen, also in unserem Falle die Verbrennungswärme bedeutet.  $\frac{dA}{dT}$  bedeutet die Veränderlichkeit der verfügbaren Arbeit oder der freien Energie des Systems nach der Temperatur.

Damit  $A = U$ , d. h. die freie Energie gleich der Wärmeentwicklung wird, also alle Wärme in Arbeit übergehen kann, muß entweder die absolute Temperatur  $T = 0$  sein, was praktisch nicht erreichbar ist, oder es muß  $\frac{dA}{dT} = 0$  sein, eine Forderung, die nicht willkürlich erfüllt werden kann, weil eben diese Abhängigkeit von  $dA$  nach  $dT$  im Wesen des betreffenden Vorganges, in unserem Falle also der Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlendioxid, liegt.

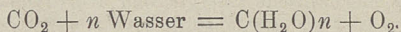


Die maximale äußere Arbeit, die 1 g Atom Kohlenstoff = 12 g bei der Verbrennung liefern kann, hat nach Nernst den Wert von 94 Cal., wogegen die Wärmetönung 97,6 Cal. beträgt.

Es ist demnach wohl möglich, den größten Teil der Verbrennungswärme in mechanische Arbeit umzusetzen, aber nur unter ganz besonderen Bedingungen, die F. Haber teilweise für Kohlenoxyd realisierte, indem er dieses Gas in einem am Boden plattinierten Glasrohr bei 500 bis 600° gegen reinen Sauerstoff schaltete, der die äußere gleichfalls plattinierte Oberfläche des Glasrohrs umgab. Er erhielt so in der früher (s. Gewinnung von Energie aus Knallgas) näher beschriebenen Anordnung eine Spannung von 1,035 Volt; bei einem äußeren Widerstand von 10000 Ohm und einer Stromstärke von  $1,8 \cdot 10^{-5}$  Amp. aber 0,17 Volt. Könnte man in diesem Element von Haber und Moser das Glas durch einen besseren Elektrolyten ersetzen, dann hätte man das Brennstoffelement gefunden, das ermöglichte, einen Teil der Verbrennungsenergie des Kohlenstoffs, nämlich die von CO zu CO<sub>2</sub>, direkt in elektrische Energie umzusetzen.

Diese Hinweise müssen genügen, um zu zeigen, wie wichtig für die Auswertung chemischer Vorgänge gründliche Kenntnisse der Physik sind, und welche Bedeutung der physikalischen Chemie für den Ausbau der anorganischen Chemie zukommt. Ganz besonders bei der unansehnlichen schwarzen Kohle wird der Satz von Boltzmann deutlich, daß unser Mühen und Streben, wie auch der ganze Kampf ums Dasein nicht auf die Materie als solche gerichtet ist, sondern vielmehr auf die aus den Wandlungen der Materie gewinnbare freie Energie. Die Kohle interessiert uns in allererster Linie wegen der daraus erhältlichen Verbrennungsenergie.

Da nun bei der Bildung von Kohlendioxyd aus Kohle und Sauerstoff ein so bedeutendes Quantum Energie frei wird, muß nach dem Satz von der Erhaltung der Energie bei der Spaltung des Kohlendioxyds in seine Bestandteile dieselbe Energiemenge wieder aufgeboten werden. Dieser Vorgang spielt sich mit Hilfe der Sonnenstrahlenenergie in den grünen Pflanzenteilen ab nach dem Schema:



Im Laboratorium können wir diese Wirkung nicht erreichen.

Bei sehr hohen Temperaturen zerfällt das Kohlendioxyd mit der Temperatur zunehmend in Kohlenoxyd und Sauerstoff, wobei jeder Temperatur bei konstantem Druck ein bestimmtes Gleichgewicht:  $2 \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO} + \text{O}_2$ , zukommt. Bei 1300° sind etwa 0,1 Proz., bei 1500° 0,5 Proz., bei 2000° 7,55 Proz. in diesem Sinne dissoziiert. Im ultravioletten Licht tritt dieser Zerfall schon bei gewöhnlicher Temperatur zu 18 Proz. ein (A. Coehn).

**Chemisches Verhalten der Kohlensäure.** Daß Kohlendioxyd die Verbrennung und die Atmung nicht unterhalten kann, ist nach seiner Entstehung vorauszusetzen. Deshalb ersticken Tiere alsbald in einer kohlendioxydreichen Atmosphäre und Flammen erlöschen darin. Um dies letztere recht sinnfällig zu zeigen, benutzt man die in Fig. 67 abgebildete Zusammenstellung. Leitet man hier Kohlendioxyd langsam zu, so erlischt zunächst das unterste Kerzchen, dann das nächst obere usw., weil das Kohlendioxyd als Gas schwerer ist als die Luft, und zwar im



Verhältnis von  $\text{CO}_2$ , Molekulargewicht  $= 12 + 32 = 44$ , zu dem durchschnittlichen Molekulargewicht der Luft  $= 29$ , also  $44:29 = 1,5$  mal schwerer als Luft, und demgemäß zu Boden sinkt.

So prüft man auch mittels hinabgelassener brennender Kerzen Keller und Schächte auf Ansammlung von Kohlensäure aus Gärungen oder Bodenausströmungen, ehe sich Menschen hinabgeben dürfen.

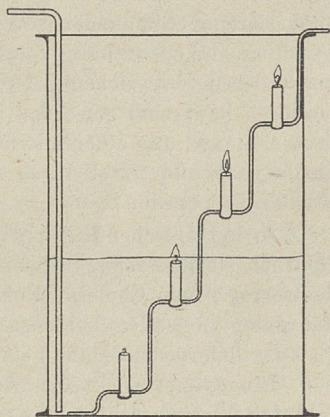
Ausgiebigen Gebrauch macht man von der flammentötenden Wirkung des Kohlendioxyds in den neuen Löschapparaten „Minimax“ oder „Total“, die im wesentlichen darauf beruhen, daß Kohlendioxydgas für sich allein oder zugleich mit verstäubtem Wasser gegen die brennenden Objekte geblasen wird. Mit solchen Apparaten kann man auch brennenden Teer, Petroleum, selbst Äther o. dgl. in wenigen Augenblicken zum Verlöschen bringen, weil das Kohlendioxyd die zur Verbrennung nötige Luft vertreibt.

Obwohl das Kohlendioxyd infolge seiner hohen Bildungswärme den Sauerstoff sehr fest gebunden enthält, kann man doch die Reduktion zu freier Kohle erzwingen, wenn man das trockene Gas über erhitztes Kalium oder Magnesium in einer Röhre aus schwer schmelzbarem Glase leitet. Beide Metalle wirken von  $500^\circ$  an so stark auf das Kohlendioxyd, daß unter Aufglühen neben Kaliumcarbonat bzw. Magnesiumoxyd schwarze Kohle ausgeschieden wird.

Besonders glänzend gestaltet sich der Versuch, wenn man den Kohlendioxydschnee mit etwa dem gleichen Gewicht Magnesiumfeile auf Asbestpappe mischt und dann von oben ein Stückchen brennenden Magnesiumdrahtes herabfallen läßt. Unter äußerst starker Lichtentwicklung verbrennt dann das Magnesium in dem aus dem festen Kohlendioxyd abdampfenden gasförmigen Kohlendioxyd zu Magnesia, während der Kohlenstoff als schwarzes Pulver zurückbleibt, das mittels Salzsäure von der Magnesia getrennt wird. Dieser Vorgang:  $\text{CO}_2 + 2\text{Mg} = \text{C} + 2\text{MgO}$ , verläuft unter sehr bedeutender Wärmeentwicklung, was vielleicht auf den ersten Blick hin auffallen mag, weil weiter oben betont wurde, daß für gleiche Gewichte die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs der des Magnesiums im Verhältnis von 8,1 zu 6 überlegen ist.

Man darf aber nicht vergessen, daß sich die Stoffe nicht nach gleichen Gewichten, sondern nach ihren Molekulargewichten bzw. Atomgewichten umsetzen. Magnesium hat das Atomgewicht 24,3 und liefert für 24,3 g eine Verbrennungswärme von rund 145 Cal. Es werden

Fig. 67.



Erlöschen von Kerzen in Kohlendioxydgas.



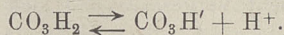
also nach obiger Gleichung  $2 \times 145 \text{ Cal.} = 290 \text{ Cal.}$  von dem verbrennenden Magnesium erzeugt, während zur Zersetzung von 44 g  $\text{CO}_2$  zu 12 g C rund 97 Cal. verbraucht werden. Der Unterschied, nämlich  $290 - 97 = 193 \text{ Cal.}$  werden frei, und diese Energiemenge wird als Licht und Wärme fühlbar.

Im Wasser löst sich das Kohlendioxyd bei Normaldruck und  $0^\circ$  zu 1,8 Raumteilen, bei  $+15^\circ$  zu 1,0 Raumteilen auf 1 Raumteil Wasser. Mit steigendem Druck nimmt diese Löslichkeit noch mehr als einfach proportional zu und solche für Normaldruck übersättigte Lösungen geben beim Entlasten des Druckes einen Teil des Kohlendioxyds unter Aufschäumen wieder ab. Wegen ihrer anregenden und dann schwach anästhesierenden Wirkung finden solche Lösungen als Sauerbrunnen, moussierende Limonaden sowie als Schaumwein bekannte Verwendung. Auch das Bier enthält von der Gärung her reichlich Kohlensäure, nach deren Entweichen das Getränk seinen erfrischenden Geschmack verloren hat: schal geworden ist. Um dies zu verhindern, preßt man Kohlendioxyd aus einer mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Stahlflasche in das Faß und treibt durch diesen Druck das Getränk zur Ausschankstelle (Bierpression).

In hygienischer Hinsicht ist noch zu beachten, daß die Kohlensäure deutlich sterilisierende Eigenschaften hat, namentlich gegen die Krankheitserreger von Cholera, Ruhr und Typhus, weshalb in hierdurch gefährdeten Gegenden kohlensaure Wässer statt der natürlichen Wässer in ausgedehntestem Maße getrunken werden.

Eingeatmet wirkt das Kohlendioxyd bei größeren Mengen giftig auf das Atmungszentrum, es erregt Schwindel, Schläfrigkeit, Bewußtlosigkeit und schließlich Erstickungstod. Ein Gehalt der Luft von mehr als 5 Proz. Kohlendioxyd wirkt schon sehr merklich in diesem Sinne, doch verschwinden die Erscheinungen schnell, sobald frische kohlendioxydarme Luft zugeführt wird, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil der tierische Organismus als normales Stoffwechselprodukt Kohlendioxyd entwickelt (ein erwachsener Mensch gegen 5 g  $\text{CO}_2$  in zehn Minuten) und demgemäß auf die rechtzeitige Entfernung dieses Giftes durch die Atmung eingerichtet ist.

Die wässrige Lösung des Kohlendioxyds reagiert schwach sauer gegen blaue Lackmuslösung, indem sie diese rotweinfarben (nicht ziebelfröhtlich wie eine starke Säure) färbt. Auch die rosa gefärbte alkalische Lösung von Phenolphthalein wird entfärbt, Methylorange dagegen nicht verändert. Als wirksam kann in den Lösungen nicht das Kohlendioxyd selber, sondern nur sein Hydrat  $\text{CO}_3\text{H}_2$ : die Kohlensäure im engeren Sinne des Wortes gelten, da nur diese sauer wirkende Wasserstoffionen ausgeben kann nach dem umkehrbaren Vorgang



Weil nun der Farbumschlag bei Lackmus nur unvollständig ist, bei Methylorange gar nicht eintritt, und weil aus allen kohlensauren



Salzen beim Aufgießen selbst nur mäßig starker Säure, wie Essigsäure, unter Aufbrausen Kohlendioxyd entweicht, nennt man die Kohlensäure gemeinlich eine sehr schwache Säure. Bei näherer Betrachtung der

Struktur der Kohlensäure:  $\begin{array}{c} = O \\ C - OH \\ - OH \end{array}$  kann dies indessen nicht richtig sein, denn die Ameisensäure von der Struktur  $\begin{array}{c} = O \\ C \\ - OH \end{array}$  ist eine recht

starke Säure, und es ist nicht einzusehen, warum der Eintritt einer zweiten Hydroxylgruppe an Stelle des einen Wasserstoffs in der Ameisensäure die saure Natur schwächen sollte. Im Gegenteil muß man annehmen, daß die Kohlensäure eine stärkere Säure sei als die Ameisensäure.

Die Aufklärung brachten A. Thiel und R. Strohecker. Sie wiesen nach, daß die Neutralisation einer wässerigen Kohlendioxydlösung durch mit Phenolphthalein gerötetes Alkali Zeit verbraucht, woraus sie schlossen, daß ein wesentlicher Teil des Kohlendioxyds unverbunden in Wasser gelöst ist und daß dieser Anteil nur langsam nach der Neutralisationsgleichung:  $CO_2 + OH' \rightarrow CO_3H'$  auf die Hydroxylionen des Alkalis wirkt. Genaue Messungen lieferten das überraschende Ergebnis, daß bei 4° in einer wässerigen Lösung von 0,35 g  $CO_2$  in 1 Liter Wasser nur 0,7 Proz. als hydratisierte Kohlensäure vorliegt, während mehr als 99 Proz. als freies Anhydrid,  $CO_2$ , darin enthalten sind. Berücksichtigt man diese außerordentliche Verminderung der als Säure allein in Betracht kommenden hydratisierten Kohlensäure,  $CO_3H_2$ , so ergibt sich, daß ihre Fähigkeit, Wasserstoffionen nach dem Vorgang  $CO_3H_2 \rightleftharpoons CO_3H' + H^+$  auszusenden, also ihre Säurestärke im Sinne der physikalischen Chemie doppelt so groß ist als die der Ameisensäure.

Ihre tatsächlich beobachtete sehr schwache Säurewirkung rührt demnach davon her, daß das Hydrat  $CO_3H_2$  sehr leicht und weitgehend in Kohlendioxyd und Wasser zerfällt, daß also das Gleichgewicht  $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons CO_3H_2$  sehr überwiegend auf der linken Seite der Gleichung liegt. Mit anderen Worten, das Hydrat  $CO_3H_2$  ist sehr unbeständig und verliert sehr leicht Wasser, was nach den sonstigen Erfahrungen der organischen Chemie nicht wundernehmen kann, weil ganz allgemein zwei an dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Hydroxylgruppen unbeständig sind und unter Wasserverlust in das betreffende Anhydrid übergehen.

Die Salze der Kohlensäure nennt man Carbonate, sie werden im einzelnen erst bei den betreffenden Basen behandelt werden, hier sei nur die für den Nachweis charakteristische Reaktion beschrieben.

Leitet man Kohlendioxyd in Kalkwasser oder Barytwasser, so trübt sich die Flüssigkeit von niederfallendem, sehr schwer löslichen kohlen-sauren Kalk oder Baryt:  $CO_2 + Ca(OH)_2 = CO_3Ca + H_2O$ , und etwa vorhandenes Phenolphthalein wird in dem Maße entfärbt, als der Kalk gebunden wird. Auf diese Weise kann man auch zeigen, daß die aus-

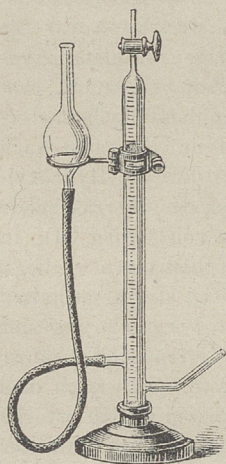


geatmete Luft viel (4 bis 5 Proz.) Kohlendioxyd enthält. Leitet man längere Zeit einen kräftigen Strom von Kohlendioxyd ein, so geht der kohlensaure Kalk oder Baryt allmählich wieder in Lösung, weil sich nach der Gleichung  $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{CO}_3\text{H})_2$  die leichter löslichen Bicarbonate bilden.

Um das Kohlendioxyd von anderen Gasen, wie Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd, zu trennen, läßt man das Gemisch durch Kalilauge oder über Natronkalk (Gemisch von Ätznatron mit Kalk) streichen.

Aus der Volumenverminderung läßt sich dann unmittelbar der Gehalt des Gases an Kohlendioxyd entnehmen, am einfachsten unter

Fig. 68.



Azotometer.

Verwendung einer Buntebürette oder einer Hemplpipette mit zugehöriger Bürette (s. unter Sauerstoff).

Von der Absorption des Kohlendioxyds durch Lauge macht man auch Gebrauch zum Aufsammeln von Gasen, die bei irgendeiner Reaktion entstehen. Man verdrängt aus der ganzen Apparatur die Luft durch einen mäßig schnellen Kohlendioxydstrom, der in einem Schiffschen Azotometer endet (Fig. 68).

Um das Zurücksteigen der 30- bis 50proz. Kalilauge aus dem Azotometer zu verhindern, wird etwas Quecksilber in den gekrümmten Teil des gaszuführenden unteren Rohres gebracht. Sobald das durchgeleitete Gas im Azotometer von der Lauge bis auf winzige Bläschen absorbiert wird, ist die Luft verdrängt und nun läßt man die beabsichtigte Reaktion vor sich gehen. Schließlich treibt man mit dem Kohlendioxydgasstrom alles entwickelte Gas in das Azotometer, wo es sich über der Lauge ansammelt und dann gemessen wird. Natürlich kann man auf diese Weise nur solche Gase bestimmen, die sich selbst nicht in der Lauge auflösen.

Zur Erkennung von kohlensauren Salzen bringt man zu diesen eine stärkere Säure, z. B. 10proz. Salzsäure. Hierbei brausen die meisten Carbonate ähnlich auf wie ein Brausepulver, das ja aus einer Mischung von Natriumbicarbonat mit Weinsäure oder Citronensäure besteht; der in der Natur vorkommende Dolomit,  $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$ , aber gibt gleich dem Magnesit,  $\text{MgCO}_3$ , nur allmählich Kohlendioxydbläschen ab. Hiervon machen die Geologen Gebrauch zur Unterscheidung des Dolomits vom Kalkstein.

### Kohlenstoffmonoxyd, gewöhnlich Kohlenoxyd genannt, $\text{CO}$ ,

Schmelzpunkt  $-207^\circ$ , Siedepunkt  $-190^\circ$ , kritische Temperatur  $-139,5^\circ$ , Gasdichte 0,967 (Luft = 1). 1 Liter wiegt bei  $0^\circ$  und 760 mm 1,251 g.

**Darstellung.** So schwer es auch gelingt, das Kohlendioxyd bis zum freien Kohlenstoff zu reduzieren, so bietet die teilweise Reduktion



bis zu Kohlenoxyd keine Schwierigkeiten. Beim Überleiten von Kohlendioxyd über glühende Kohlen tritt die umkehrbare Reaktion  $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2 \text{CO} - 38,8 \text{ Cal. ein.}$  Damit das Gleichgewicht sich schnell einstellt, müssen Katalysatoren wie die Oxyde von Eisen, Nickel, Kobalt vorhanden sein.

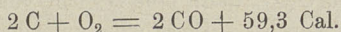
Nach dem **Prinzip vom kleinsten Zwang** (thermodynamisches Prinzip) erzeugt jede Änderung eines der Faktoren des Gleichgewichts eine Umwandlung im System nach derjenigen Richtung hin, durch welche der betreffende Faktor eine Änderung im entgegengesetzten Sinne erfährt als dem der ursprünglichen Änderung. Es wird demnach bei aufgezwingener Steigerung der Temperatur, also bei Erhitzung des Systems, sich das Gleichgewicht nach der Seite hin verschieben, die Wärme verbraucht, und da in unserem Falle die Bildung von Kohlenoxyd Wärme verbraucht, muß bei höherer Temperatur mehr und mehr Kohlenoxyd entstehen. Umgekehrt wird Kohlenoxyd in Gegenwart der genannten Katalysatoren mit sinkender Temperatur fortschreitend in Kohle und Kohlendioxyd zerfallen.

In der Tat fand Boudouard die Zusammensetzung des Gasgemisches bei 550° zu 89,3 Proz.  $\text{CO}_2$  und 10,7 Proz.  $\text{CO}$ , bei 650° zu 61 Proz.  $\text{CO}_2$  und 39 Proz.  $\text{CO}$ , bei 800° zu 7 Proz.  $\text{CO}_2$  und 93 Proz.  $\text{CO}$ .

Diese Bildung von Kohlenoxyd neben Kohlendioxyd vollzieht sich auch, wenn Sauerstoff oder Luft in einem zur vollständigen Verbrennung nicht genügenden Verhältnis auf glühende Kohlen treffen, wie dies bei schlecht ventilierten Öfen oftmals unbeabsichtigt eintritt, besonders dann, wenn man vor dem Erlöschen der Kohlen den Abzug der Gase zum Schornstein hindert. Das giftige Kohlenoxyd gelangt dann in die Atmosphäre der Räume, worauf viele Kohlenoxydvergiftungen zurückzuführen sind.

### Generatorgas, Wassergas, Kraftgas.

Absichtlich stellt man ein unter dem Namen Luftgas oder Generatorgas bekanntes Gasgemisch von etwa 26 Proz.  $\text{CO}$ , 4 Proz.  $\text{CO}_2$ , 69 Proz.  $\text{N}_2$ , 0,6 Proz.  $\text{H}_2$ , 0,2 Proz.  $\text{CH}_4$  dar durch Überleiten von Luft über glühenden Koks, wobei nach der Endgleichung:



Wärme erzeugt wird. Zunächst wird auch hier, also bei der unvollständigen Verbrennung der Kohle, neben Kohlenoxyd überwiegend Kohlendioxyd gebildet, das dann in zweiter Reaktion von der überschüssigen Kohle mit der Temperatur (s. oben) zunehmend zu Kohlenoxyd reduziert wird.

Die Darstellung von Generatorgas bezweckt die Überführung von Koks in ein für Gasfeuerungen geeignetes Heizgas. Diese Absicht wird noch vollständiger erreicht im Wassergasprozeß.

Tritt nämlich Wasserdampf zu glühenden Kohlen, so wird nach der Reaktion  $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2 - 27 \text{ Cal.}$  unter Wärmeverbrauch



ein Gemisch von zwei brennbaren Gasen, nämlich Kohlenoxyd und Wasserstoff, erzeugt. Technisches Wassergas hat ungefähr folgende Zusammensetzung: 45 Proz. CO, 5 Proz. CO<sub>2</sub>, 2 bis 7 Proz. N<sub>2</sub>, 45 Proz. H<sub>2</sub>, 1 Proz. CH<sub>4</sub> und einen Heizwert von etwa 2600 Cal. für 1 m<sup>3</sup>, während Generatorgas nur 800 bis 850 Cal. für 1 m<sup>3</sup> aufweist.

Weil die Wassergasreaktion Wärme verbraucht, müssen während des Überleitens von Wasserdampf die Kohlen sich abkühlen und der Prozeß kann nur weitergehen, wenn man die verbrauchte Wärme wieder ersetzt. Dies geschieht nach dem Verfahren von Dellwik-Fleischer, indem man durch einen Schacht glühender Kohlen abwechselnd Luft und Wasserdampf hindurchbläst. Der Vorgang des Luftblasens erhitzt die Kohlen bis zur Weißglut und liefert Kohlenoxyd neben wenig Kohlendioxyd; beim Einblasen von Wasserdampf entsteht unter Wärmeaufnahme Wassergas, während sich die Kohlen wieder abkühlen. Entweder fängt man das Luftgas und das Wassergas getrennt auf oder man vereinigt beide als „Kraftgas“ mit 30 Proz. CO, 5 Proz. CO<sub>2</sub>, 50 Proz. N<sub>2</sub>, 15 Proz. H<sub>2</sub> und einem Heizwert von 1300 Cal. für 1 m<sup>3</sup>.

Von diesem Kraftgas kostet 1 m<sup>3</sup> ungefähr 1 ₤ und es dient hauptsächlich zum Betrieb von Gasmotoren. Durch direkte Vereinigung eines solchen Gaserzeugers (Generators) mit einem Explosionsmotor, welcher den Wasserdampf und die Luft durch das System saugt, gelingt es, etwa 80 Proz. der Energie der Kohle auszunutzen, da in diesem Falle auch die zur Heizung eines Dampfkessels nötige Kohlenmenge erspart wird.

Reines Wassergas dient zur Erzeugung sehr heißer Flammen, während Luftgas als das bei weitem billigste Gas in der Großindustrie für Heizungszwecke gebraucht wird.

Dem Luftgas ähnlich zusammengesetzt und ähnlich verwendbar ist das aus der Gicht des Hochofens abziehende Gichtgas mit etwa 24 Proz. CO, 12 Proz. CO<sub>2</sub>, 64 Proz. N<sub>2</sub> und 750 Cal. für 1 m<sup>3</sup> (siehe bei Eisen).

Im Laboratorium kann man Kohlenoxyd durch Reduktion von Kohlendioxyd mit Zinkstaub darstellen. Man bringt zu diesem Zweck an das geschlossene Ende eines schwer schmelzbaren Glasrohres gekörnten Magnesit, (MgCO<sub>3</sub>), dann eine Schicht von Zinkstaub, die mit etwas Asbest aufgelockert ist. Diese wird zunächst mit einem flachen Brenner auf beginnende Rotglut erhitzt und dann mit einem zweiten solchen Brenner der Magnesit so hoch erwärmt, daß der entwickelte Gasstrom die erwünschte Geschwindigkeit erreicht. Das aus dem Magnesit schon unter Rotglut entweichende Kohlendioxyd wird von der glühenden Zinkstaubschicht reduziert nach dem Vorgang  $\text{CO}_2 + \text{Zn} = \text{CO} + \text{ZnO}$ .

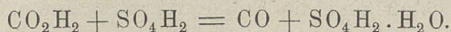
Oder man zersetzt gelbes Blutlaugensalz, Fe(CN)<sub>6</sub>K<sub>4</sub>, mit heißer 70proz. Schwefelsäure, wobei der Cyanwasserstoff in Kohlenoxyd und Ammonsulfat zerfällt:  $\text{CNH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{NH}_3$  bzw.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Auch aus Oxalsäure, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, wird durch heiße konzentrierte Schwefelsäure Kohlenoxyd neben dem gleichen Volumen Kohlendioxyd

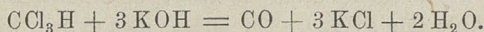


entwickelt. Letzteres wird durch Kalilauge absorbiert und so das Kohlenoxyd rein erhalten.

Sehr bequem erhält man einen leicht regulierbaren Kohlenoxydstrom durch Eintropfen von konzentrierter Ameisensäure in konzentrierte Schwefelsäure von 70 bis 80°. Wie bei der Oxalsäure wirkt auch hier die Schwefelsäure wasserentziehend:



Auch aus Chloroform wird durch sehr konzentrierte erwärmte Kalilauge Kohlenoxyd entwickelt:



**Formel und Eigenschaften.** Kohlenoxyd ist ein farbloses, fast geruchloses Gas, das sich erst unterhalb  $-139,5^{\circ}$  (kritische Temperatur; kritischer Druck = 35,5 Atm.) verflüssigen läßt, sich in Wasser nur zu etwa 2 Vol.-Proz. löst und sich den meisten Agenzien gegenüber als eine wenig reaktionsfähige, gesättigte Verbindung verhält, obwohl in ihm der Kohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur nur zweiwertig erscheint, weil er nur ein Sauerstoffatom gebunden hält, das seinerseits, wie aus der Formel des Wassers:  $\text{H}_2\text{O}$  hervorgeht, zwei unserer Bindungseinheiten, nämlich zwei Wasserstoffatome, zu binden vermag.

Wenn wir demnach die Strukturformel des Kohlenoxyds als  $\text{C}=\text{O}$  schreiben, so setzen wir voraus, daß das, was vom Sauerstoff gegenüber dem Wasserstoff gilt, auch gegenüber dem Kohlenstoff zutrifft, daß sich also das Sauerstoffatom dem Kohlenstoffatom gegenüber ebenso betätigt, wie es sich mit dem Wasserstoff unter Wasserbildung betätigt, daß es in beiden Fällen zwei Bindungseinheiten äußert.

Die Unsicherheit dieser Übertragung von einem Fall zum anderen liegt auf der Hand; man könnte doch auch annehmen, daß der Sauerstoff sowie in manchen anderen Fällen (s. Ozon oder besser noch Dimethylpyron der organischen Chemie) vierwertig gegenüber dem Kohlenstoffatom auftritt, wenn er gezwungen ist, dessen ganzen Bindungswert zu befriedigen. Dann würde man dem Kohlenoxyd die Struktur  $\text{C}=\text{O}$  zuschreiben.

Da wir über das Wesen der chemischen bindenden Kräfte, zumal beim Kohlenstoff, noch nicht völlig im klaren sind, so muß man sich hüten, den allgemein gebräuchlichen Bindungsstrichen eine mehr als formale Bedeutung beizulegen. Sind die bindenden chemischen Kräfte, wie es bei den meisten Elementen überaus wahrscheinlich geworden ist, auch beim Kohlenstoff elektrischer Natur, dann können die Bindungsstriche in einer Formel wie  $\text{C}=\text{O}$  nur die allgemeine Richtung, aber keineswegs den näheren Verlauf der Kraftlinien von einem Atom zum anderen angeben.

— H

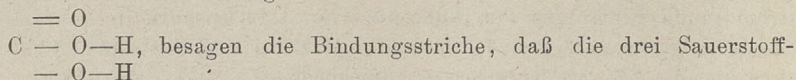
In der Formel der Ameisensäure,  $\text{C}=\text{O}$ , drücken die Bin-

— O—H

dingsstriche zunächst nur aus, daß die beiden Sauerstoffatome und



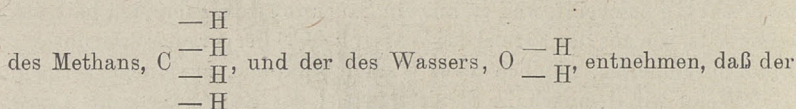
auch ein Wasserstoffatom direkt an das Kohlenstoffatom gebunden sind, während das zweite Wasserstoffatom nicht an den Kohlenstoff, sondern an Sauerstoff gebunden ist. In der Formel der Kohlensäure,



atome an Kohlenstoff und die beiden Wasserstoffatome an Sauerstoff gebunden sind.

Dies sind nun keineswegs willkürliche Behauptungen, denn aus dem gesamten chemischen Verhalten dieser Verbindungen geht hervor, daß diese Moleküle nur so und nicht anders gebaut sein können. Darin, daß sie Erfahrungstatsachen hinsichtlich des ordnungsmäßigen Zusammenhanges der Atome im Molekül in einfachster Weise zum Ausdruck bringen, liegt der Hauptwert unserer Bindungsstriche.

Aber auch über die quantitative Betätigung der chemischen Kräfte geben sie wenigstens ein annähernd zutreffendes Bild. So läßt sich aus der Strukturformel des Kohlendioxyds,  $C \begin{array}{c} = O \\ = O \end{array}$  verglichen mit der



Sättigungsgrad des Sauerstoffs bzw. des Kohlenstoffs in diesen drei Verbindungen von gleicher Ordnungsgröße ist; denn die zwei Sauerstoffatome, mit denen im Kohlendioxyd der Kohlenstoff verbunden ist, können sich auch mit den vier Wasserstoffatomen, die der Kohlenstoff im Methan trägt, verbinden, nämlich zu zwei Wassermolekülen.

Anders bei dem Kohlenoxyd nach der Formel  $C=O$  verglichen mit der des Kohlendioxyds,  $C \begin{array}{c} = O \\ = O \end{array}$ . Hier besagen die Bindungsstriche, daß der Sauerstoff in beiden Fällen denselben Sättigungswert äußert, daß aber der Kohlenstoff im Kohlenoxyd nur zur Hälfte abgesättigt ist. In der Tat verhält sich aber das Kohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur nur in einigen wenigen Fällen als ungesättigte Verbindung.

So lagert sich Kohlenoxyd an Kupferchlorür an unter Bildung von  $Cu_2Cl_2 \cdot CO \cdot 2H_2O$ , wenn man das Gas in salzsaure oder ammoniakalische Kupferchlorürlösung leitet. Hierauf beruht die quantitative Bestimmung dieses Gases mittels der eingetretenen Volumenverminderung in einem Hempelschen oder dem ähnlichen Orsat'schen Apparat (Fig. 69).

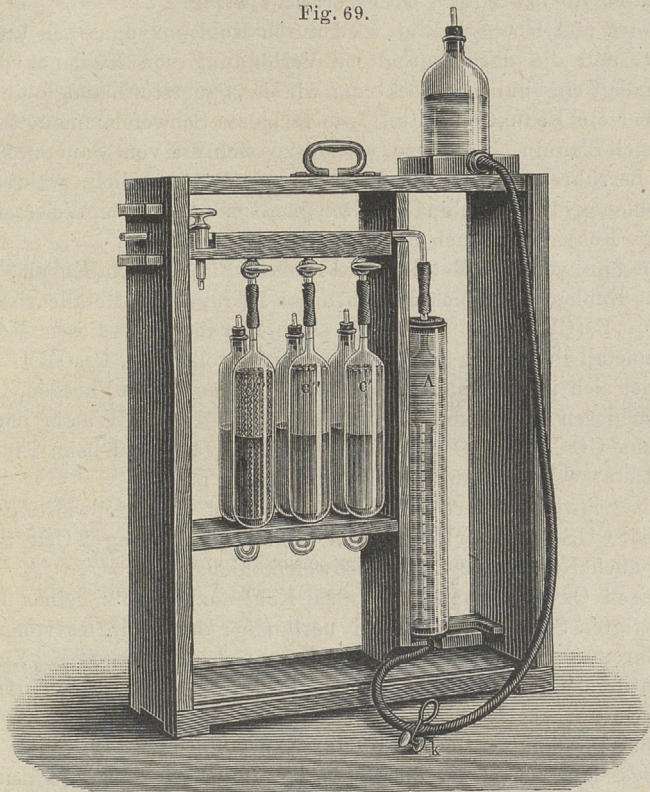
W. Manchot fand, daß Amminoprussidnatrium,  $[Fe(CN)_5NH_3]Na_3$ , Kohlenoxyd lebhaft aufnimmt, wobei das Ammoniak durch Kohlenoxyd verdrängt wird.

Ganz besonders schnell und vollständig wird das Kohlenoxyd vom roten Blutfarbstoff, dem Hämoglobin, aufgenommen, und zwar ist die Affinität des Kohlenoxyds zum Blute 130 mal so groß als die des Sauerstoffs. Infolgedessen verdrängt das Kohlenoxyd den Sauerstoff, der in



den Lungen vom roten Blutfarbstoff aufgenommen werden sollte, aus dem Blut und unterbindet so den im wesentlichen auf einer Oxydation der aufgenommenen Nahrungsstoffe durch den mit dem Blut zirkulierenden Sauerstoff beruhenden Lebensprozeß. Dazu kommt noch eine spezifische Giftwirkung des Kohlenoxyds auf das Nervensystem, so daß 10 cem pro Kilogramm Körpergewicht tödlich sind. Weil das Kohlen-

Fig. 69.



Orsat'scher Apparat zur Analyse von Rauchgasen.

oxyd in den Lungen auf das vollständigste absorbiert und nur sehr langsam wieder aus dem Blut entfernt wird, genügen schon sehr geringe Konzentrationen von etwa 0,05 Proz. Kohlenoxyd in der Atmosphäre, um bei stundenlangem Einatmen tödliche Vergiftungserscheinungen hervorzurufen. Diese bestehen anfangs in Kopfschmerzen und Schwindel, weiterhin in Lähmung, dann Kinnbackenkrampf und schließlich tritt bei Bewußtlosigkeit Erstickung ein. Schlecht ventilierte Öfen, Kohleplätteisen, undichte Leuchtgasleitungen (Leuchtgas enthält bis zu 12 Proz. CO) sind die in Laienkreisen noch immer nicht genügend beachteten Ursachen zu Kohlenoxydvergiftungen. Da bei allen unvollständigen Verbrennungen kohlenstoffhaltender Substanzen Kohlenoxyd



entsteht, ist dieses auch im Tabakrauch vorhanden, was nach längerem Verweilen in schlecht gelüfteten, mit Tabakrauch erfüllten Räumen sehr unangenehm empfunden wird.

Das beste Mittel gegen Kohlenoxydvergiftung ist reichliche Zufuhr von Sauerstoff, die durch starkes Atmen, allenfalls künstliches Atmen, in frischer Luft oder bei schweren Vergiftungsfällen in reinem Sauerstoff unter 1,5 bis 2 Atm. Druck erreicht wird.

Totes und lebendes Blut wird durch Kohlenoxydgas hell kirschrot gefärbt, und die darin enthaltene Verbindung von Kohlenoxydhämoglobin zeigt ein ähnliches Spektrum wie das Sauerstoffhämoglobin. Gibt man aber ein Reduktionsmittel, wie farbloses Schwefelammon, Arsenik oder auch Tannin, hinzu, so verändern sich die vom Sauerstoffhämoglobin herrührenden Absorptionsstreifen im Rot gänzlich, während die des Kohlenoxydhäoglobins erhalten bleiben. Auf diese Weise erkennt man das Kohlenoxyd auch noch in geringsten Mengen.

An fein verteilte Metalle, wie Nickel, Eisen, auch Kobalt, lagert sich das Kohlenoxyd gleichfalls an unter Bildung von Metallcarbonylen:  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  bzw.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , siehe hierüber bei diesen Metallen. Kaliummetall liefert bei  $80^\circ$  das Hexaoxybenzolkalium,  $\text{C}_6(\text{OK})_6$ . Chlor verbindet sich im Sonnenlicht mit dem Kohlenoxyd zu Phosgen,  $\text{COCl}_2$ , einer farblosen Flüssigkeit vom Siedep.  $+8^\circ$ , die mit Wasser nach der Gleichung  $\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$  zerfällt und beim Einatmen äußerst starke Reizwirkungen (Brustkrämpfe) ausübt.

Mit Schwefel liefert das Kohlenoxyd bei  $300^\circ$  teilweise Kohlenoxysulfid,  $\text{COS}$  (s. später), außerdem nach der Gleichung  $2\text{COS} = \text{CO}_2 + \text{CS}_2$  auch Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff.

Gegen Oxydationsmittel ist das Kohlenoxyd trotz seiner formal ungesättigten Struktur auffallend beständig; doch wird es von wässriger Chromsäure in Gegenwart von Mercurichromat schon bei Zimmertemperatur ziemlich schnell zu Kohlendioxyd oxydiert (K. A. Hofmann und G. Schmitt).

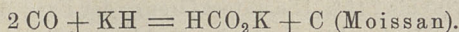
Auch Permanganatlösung in Gegenwart von etwas Silbersalz wirkt, allerdings langsamer, oxydierend ein. Jodsäure bzw. Jodpentoxyd oxydieren von  $150^\circ$  aufwärts das Kohlenoxyd sehr schnell zu Kohlendioxyd, während sie selbst zu freiem Jod reduziert werden (Gautier).

Am schnellsten wird das Kohlenoxyd nach O. Brunck von einer mit Natriumacetat versetzten verdünnten Palladiumchlorurlösung oxydiert, wobei das austretende Palladium als schwarze feinst verteilte Trübung so deutlich sichtbar wird, daß man diese Reaktion als den besten qualitativen Nachweis von Kohlenoxyd bezeichnen darf.

Die Reduktion des Kohlenoxyds zu Methan gelingt nach Creford beim Überleiten von Wasserstoff und Kohlenoxyd (s. Wassergas) über fein verteiltes Nickelmetall:  $3\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , während die sonst üblichen Reduktionsmethoden mit Wasserstoff am Palladium- oder Platinkontakt hier versagen, weil das Kohlenoxyd diese Edelmetallkontakte unwirksam macht, sie vergiftet (Bredig).



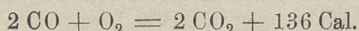
Kaliumhydrid reduziert das Kohlenoxyd teilweise bis zu Kohlenstoff, der andere Teil geht in ameisensaures Kalium über:



Gegen Sauerstoff, auch in seinen reaktionsfähigsten Formen, wie Ozon oder Wasserstoffperoxyd, ist das Kohlenoxyd bei Zimmertemperatur selbst in Gegenwart von sonst typischen Sauerstoffüberträgern sehr beständig. Sogar unter dem in anderen Fällen sehr wirksamen Einfluß der stillen elektrischen Entladung findet nur allmähliche Oxydation zu  $\text{CO}_2$  statt. Sonnenlicht hat auf Sauerstoff-Kohlenoxydgemische keine Einwirkung.

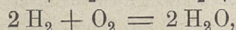
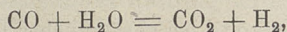
Dagegen wird Kohlenoxyd in Gegenwart von Alkalilaugen und metallischem Kupfer durch den Luftsauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell als Alkalicarbonat gebunden (K. A. Hofmann).

**Verbrennung von Kohlenoxyd.** Bei höheren Temperaturen verbrennt das Kohlenoxyd an der Luft mit schön blauer Flamme zu Kohlendioxyd, wobei nach der Gleichung:



frei werden. Für 1 g-Mol Kohlenoxyd, das sind für 28 g, werden demnach 68 Cal. entwickelt. Hierauf beruht, wie weiter oben schon mitgeteilt wurde, die Verwendung von Generatorgas, Hochofengas, zum Teil auch die von Wassergas für metallurgische Zwecke.

Hierbei ist von besonderem Interesse die Rolle des Wassers als Reaktionsvermittler. Die Vereinigung von Kohlenoxyd mit dem molekularen Sauerstoff findet nämlich bei vollkommen trockenen Gasen trotz hoher Temperaturen nicht oder nur mit viel geringerer Geschwindigkeit statt, als wenn geringe Mengen Feuchtigkeit zugegen sind. So fand Dixon, daß eine Flamme von trockenem Kohlenoxyd, die in feuchter Luft brannte, erlosch, als völlig trockene Luft zugeführt wurde. Durch einen elektrischen Funken ließ sich ein solches trockenes Gemenge nur äußerst schwer zur Explosion bringen, und wenn diese eintrat, so zeigte sich die Explosionsgeschwindigkeit in hohem Maße abhängig von dem spurenweisen Wasserdampfgehalt. Sie betrug 129, 155, 200, 225 m/sec, wenn die Gase durch Wasser von 8, 10, 12, 25° gestrichen waren und sich so mit Wasserdampf von dem entsprechenden Druck gesättigt hatten. Auch andere wasserstoffhaltige Gase, wie  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_3\text{N}$ ,  $\text{H}_4\text{C}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_2$ , wirken in ähnlichem Sinne günstig wie Wasser; weil sie aber selbst mit dem Sauerstoff unter Wasserbildung sich umsetzen, erscheint es fraglich, ob sie primär und als solche die Rolle von Katalysatoren spielen. Vielleicht erklärt sich die Wirkung des Wassers nach folgenden Umsetzungsreaktionen:



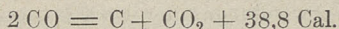
wonach das Wasser die Rolle eines Sauerstoffüberträgers spielen würde.



Die Entzündungstemperatur von Kohlenoxyd-Sauerstoffgemischen liegt für hohen Sauerstoffgehalt bei 630 bis 650°, für hohen Kohlenoxydgehalt bei 700 bis 715°. Die untere Grenze der Explodierbarkeit liegt bei 12,5 Proz. CO in feuchter Luft, d. h. kohlenoxydärmere Gase können nicht mehr die Anfangszündung ausbreiten.

Die Geschwindigkeit, mit der sich die Flamme fortpflanzt, zeigt bei 70 bis 75 Proz. CO und 30 bis 25 Proz. O<sub>2</sub> ein Maximum mit 91 cm/sec. Während dieses ersten Stadiums der langsamen Verbrennung geschieht die Ausbreitung durch Zündung von noch nicht verbrannten Schichten der Gasmischung infolge direkter Wärmeleitung. Wenn aber der Druck genügend angewachsen und damit die Entzündungstemperatur genügend erniedrigt ist, so daß die Verbrennung lediglich durch adiabatische Kompression bewirkt werden kann, dann entsteht die Explosionswelle, die sich schneller noch als die Schallwellen im Gase fortpflanzt. Während bei der langsamen Verbrennung (Verpuffung) Glasröhren dem Druck widerstehen, erhöht die Explosionswelle die Brisanz ganz außerordentlich, so daß auch Metallröhren zerschmettert werden können. Dieser Umstand ist bei der Konstruktion von Explosionsmotoren, wo ja vielfach Kohlenoxyd-Wasserstoffgemische verwendet werden, stets zu beachten. Die Anordnung der Zündung und die Dimensionen der Explosionszylinder müssen so bemessen sein, daß das Gasgemenge schon vollständig verbrannt ist, bevor die Möglichkeit zur Ausbildung der Explosionswelle gegeben ist; denn die Dichtungen und die beweglichen Teile der Maschine würden solchen jähen Stößen nicht lange widerstehen.

**Zerfall von Kohlenoxyd.** Die Zersetzung des Kohlenoxyds nach der Gleichung



ist, wie schon bei der technischen Darstellung von Kohlenoxyd betont wurde, umkehrbar. Um den bei 450° zu 98 Proz. CO<sub>2</sub> auf 2 Proz. restliches Kohlenoxyd führenden Zerfall zu beschleunigen, ist die Berührung mit Nickel oder Eisen erforderlich. Als Katalysator wirkt aber nach Hilpert und Th. Dieckmann nicht das metallische Eisen, sondern das Eisencarbid, Fe<sub>3</sub>C, indem dieses durch Kohlenoxyd in kohlenreichere Carbide übergeführt wird, die unter Kohlenabscheidung das normale Carbid zurückbilden, ohne daß eine einfache Oberflächenkatalyse eintritt. Von 950° an wirkt das Kohlenoxyd reduzierend auf das Eisenoxyd ohne Carbidbildung oder Kohleabscheidung, und dies ist der für die Eisengewinnung im Hochofen maßgebende Reduktionsprozeß. Sinkt im Hochofen die Temperatur unter 800°, so kann die Kohleabscheidung aus dem Kohlenoxyd zu dichten Ansammlungen führen, die den Ofen teilweise verstopfen (Hängen des Hochofens).

Die seit alters schon bekannte Möglichkeit, Schmiedeeisen durch Erhitzen in Kohlepulverumhüllung zu stählen, beruht auf der Übertragung des Kohlenstoffs auf das Eisen unter Vermittelung des Kohlenoxyds nach der vorausbeschriebenen Reaktion.

### Ameisensäure.

Während das Kohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur gegen Alkalien indifferent bleibt, wirkt es bei Temperaturen von 120° aufwärts, namentlich unter 3 bis 4 Atm. Überdruck so schnell ein, daß es absorbiert



wird fast wie Kohlendioxyd von Laugen. Nach der Gleichung:  $\text{NaOH} + \text{CO} = \text{CO}_2\text{HNa}$  entsteht ameisensaures Natron, auch Natriumformiat genannt. Technisch werden so Natrium- und Calciumformiat in großen Mengen dargestellt und weiterhin auf freie Ameisensäure oder auf Oxalsäure verarbeitet.

— H

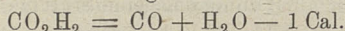
Die Ameisensäure,  $\text{C} = \text{O}$ , ist eine wasserhelle, stechend

— OH

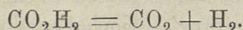
riechende und sehr stark ätzende Flüssigkeit von der Dichte 1,226 bei 15,3°, dem Siedep. 100,6° unter 760 mm und dem Schmelzp. 8,43°. Sie dient den Ameisen, insbesondere der roten Waldameise, als Verteidigungsmittel, zu welchem Zwecke sie aus dem Hinterleibsende ausgespritzt wird, sowie zur Hinderung der Fäulnis in den aus pflanzlichem Abfall aufgeführten Nestern. Die früheren Gewinnungsmethoden, z. B. durch Zersetzung von Oxalsäure mit heißem Glycerin, sind durch die obige technische Darstellungsweise überflüssig geworden, und der Herstellungspreis ist auf weniger als 80  $\text{§}$  für 1 kg wasserfreier Säure herabgesunken. Die Ameisensäure ist heute die billigste Säure aus der großen Gruppe der organischen Carbonsäuren:  $\text{R} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Sie wirkt, namentlich in Form ihrer Salze, als sauberes Reduktionsmittel auf Edelmetallverbindungen, reduziert auch beim Erwärmen Quecksilberchlorid zu Quecksilberchlorür. Erwärmt man gefälltes gelbes Quecksilberoxyd mit verdünnter Ameisensäure, so löst sich ersteres zunächst zu Mercuriformiat, das dann zu schwerer löslichem weißen kristallinen Mercuroformiat und schließlich zu metallischem Quecksilber reduziert wird. Hierbei wird die Ameisensäure einfach zu Kohlendioxyd oxydiert. Im gleichen Sinne wirkt Permanganat in alkalischer Lösung unter Braunsteinausscheidung.

Entzieht man der Ameisensäure Wasser, z. B. durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht reines Kohlenoxyd (s. oben). Dieser Zerfall nach der Gleichung:

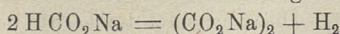


erfolgt auch beim Erhitzen der Ameisensäuredämpfe über 200°, besonders in Berührung mit Tonerde oder Titandioxyd. Edelmetalle, wie Ruthenium, Rhodium und Iridium, zerlegen besonders in Gegenwart von Spuren der Sulfide dieser Metalle nach der Gleichung:



Die Umkehr dieses Zerfalles, also die Reduktion von Kohlensäure durch Wasserstoff zu Ameisensäure, ist Franz Fischer durch kathodische Reduktion an blanken Zinkkathoden sowie Bredig durch Einleiten von Wasserstoff in Bicarbonatlösungen in Gegenwart von Palladium oder Platin gelungen.

Erhitzt man ameisensaures Natrium unter Zusatz von  $\frac{1}{20}$  seines Gewichtes Ätznatron über 250 bis 360°, so wird reiner Wasserstoff entwickelt und es hinterbleibt nach der Gleichung:





Oxalat, das oberhalb  $440^{\circ}$  mit dem Ätznatron weiterhin in Wasserstoff und Carbonat zerfällt. Ohne Zusatz von freiem Alkali zersetzen sich die Formiate in Kohlendioxyd, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Wasser und organische Reduktionsprodukte der Ameisensäure, nämlich Formaldehyd,  $\text{CH}_2\text{O}$ , Methylalkohol,  $\text{CH}_4\text{O}$ , Aceton, Furfurol und Empyreuma. Ganz besonders das Lithiumformiat und das Zinkformiat geben nach K. A. Hofmann und K. Schumpelt bedeutende Mengen an diesen Produkten.

Da, wie oben erwähnt wurde, die Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Alkalien oder aus Kohlendioxyd durch Reduktion entsteht, kann man so aus rein anorganischen Ausgangsmaterialien typische Vertreter der organischen Verbindungen gewinnen und im gewissen Sinne den Assimilierungsprozeß der Kohlensäure, wie er in den grünen Pflanzen teilen sich abspielt, durch einen rein chemischen Vorgang im Laboratorium ersetzen.

Der aus schmelzendem Alkaliformiat entwickelte Wasserstoff übt auch sehr starke Reduktionswirkungen aus und führt z. B.  $\text{As}_2\text{O}_3$  sehr weitgehend in Arsenwasserstoff über (Vournasos).

### Oxalsäure.

Die Oxalsäure,  $\begin{array}{c} \text{C} - \text{OH} \\ = \text{O} \\ \text{C} = \text{O} \\ - \text{OH} \end{array}$ , kristallisiert mit 2 Mol Wasser, von

denen sie durch vorsichtiges Sublimieren bei  $150^{\circ}$  befreit wird. Sie wird jetzt dargestellt durch Erhitzen von ameisen-saurem Natrium (s. oben) und Zerlegung des Salzes mit stärkeren Säuren. Früher gewann man sie aus dem Sauerklee, *Oxalis acetosella*, in dem sie als Kaliumtetraoxalat, auch übersaures Kaliumoxalat oder Kleesalz genannt:  $\text{C}_2\text{O}_4\text{HK} \cdot \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , vorkommt. Als vorletztes Oxydationsprodukt von Zucker, Stärke und dergleichen entsteht sie unter der Einwirkung von Salpetersäure oder auch von schmelzendem Ätzkali auf Kohlehydrate. Sie dient namentlich als Kleesalz zum Lösen von Eisenhydroxyd (Rostflecken der Wäsche) und seinen Verbindungen, wie Berlinerblau (lösliche Tinte), als Ferrokalisalz in der Photographie (Oxalatentwickler) sowie in der Herstellung von Beizen für die Färberei.

Ähnlich wie die Ameisensäure ist auch die Oxalsäure spezifisch giftig, vielleicht wegen ihrer nahen Beziehungen zum Kohlenoxyd. Wasserentziehende Mittel sowie rasches Erhitzen bewirken den Zerfall nach der Gleichung:  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 = \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ , wobei auch etwas Ameisensäure auftritt. Sie neutralisiert die stärksten Basen und eignet sich deshalb als direkt und bequem wägbare Säure, namentlich in der Form des Kaliumtetraoxalats, zur Herstellung einer Normalsäurelösung für die Alkalimetrie.

Das Ammoniumsalz dient als flammentötender Zusatz zum rauchlosen Schießpulver, sowie in Lösung gemischt mit Quecksilberchlorid als Edersche Flüssigkeit. Diese scheidet im Lichte eine der absorbierten



Lichtintensität entsprechende Menge Quecksilberchlorür aus und wird als chemisches Photometer gebraucht. Hier wirkt die Oxalsäure als Reduktionsmittel, indem sie selbst zu Kohlensäure oxydiert wird. Auch durch Permanganat in verdünnt schwefelsaurer Lösung wird die Oxalsäure, zumal in der Hitze und in Gegenwart von Manganosalzen, glatt zu Kohlensäure oxydiert, während das Permanganat zu Mangansulfat reduziert wird. Dieses letztere beschleunigt katalytisch die Reaktion des Permanganats auf die Oxalsäure, so daß der Vorgang durch die Produkte der Reaktion selbst befördert wird. Man nennt dies Autokatalyse, zu deutsch Selbstbeschleunigung.

Durch Persulfate in saurer Lösung und in Gegenwart von Silber-salzen wird die Oxalsäure gleichfalls sehr schnell oxydiert (quantitative Bestimmung des Wirkungswertes von Persulfaten).

Sehr charakteristisch ist das Calciumoxalat,  $C_2O_4Ca + H_2O$ , das in Wasser auch nach Zusatz von freier Essigsäure unlöslich ist und zur Erkennung sowohl der Oxalsäure als auch der Kalksalze dient. Silberoxalat,  $C_2O_4Ag_2$ , explodiert bei raschem Erhitzen ziemlich stark. Mit den Verbindungen der dreiwertigen Edelerden sowie denen des Thoriums erzeugt die Oxalsäure auch in schwach mineralaurer Lösung sehr schwer lösliche Oxalatniederschläge, so daß man hierdurch die Edelerden von Tonerde, Eisenoxyd, Berylliumoxyd, Zirkonerde usw. trennen kann.

Elektrolytische Reduktion führt die Oxalsäure in Glyoxylsäure,  $H-(O=)C-CO_2H$ , und weiterhin in Glycolsäure,  $H_2(HO)C-CO_2H$ , über, so daß jetzt diese typischen Vertreter der organischen Säuren gleichfalls rein anorganisch über die Ameisensäure aus Kohlenoxyd dargestellt werden, und zwar jetzt schon in großem Maßstabe.

### Blausäure.

Die Blausäure oder den Cyanwasserstoff,  $C\equiv NH$ , kann man als das Imid des Kohlenoxyds auffassen, zumal da sie durch heiße 70 proz. Schwefelsäure in Kohlenoxyd und Ammonsulfat gespalten wird nach der Gleichung:  $2 CNH + 2 H_2O + SO_4H_2 = 2 CO + SO_4(NH_4)_2$  (s. unter Kohlenoxyddarstellung).

Farblose, bewegliche, mit rötlichblauer Flamme brennbare Flüssigkeit vom Siedep.  $+ 26,5^\circ$ , dem Schmelzp.  $- 15^\circ$  und dem spez. Gew. 0,7. Sie wird aus ihren Salzen, wie Cyankalium oder Cyannatrium, schon durch verdünnte Säuren, selbst durch Kohlensäure teilweise, ausgetrieben. Ihr Geruch erinnert an bittere Mandeln, erregt aber im Rachen ein charakteristisches kratzendes Gefühl.

Da sie in hinreichenden Mengen, ungefähr von 0,06 g aufwärts eingeatmet, die Sauerstoffabgabe aus dem Blut auf die lebenswichtigen Organe sofort hemmt, ist sie eines der am schnellsten tödenden Gifte, von dem schon die altägyptischen Priester als „Trank des Schweigens“ Gebrauch machten. Diese Verwendung wurde begünstigt durch die



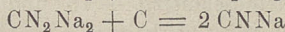
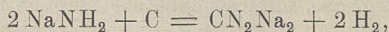
Verbreitung der Blausäure im Pflanzenreich als ein Glycosid, Amygdalin, das sich in den bitteren Mandeln, den Kernen der Pflaumen, Kirschen und anderer Steinfrüchte vorfindet und bei der Gärung die Blausäure frei gibt neben Traubenzucker und Benzaldehyd.

Als Gift imponiert die Blausäure wegen der blitzschnellen Wirkung, aber sie ist insofern weniger gefährlich als viele andere weniger beachtete Gifte, weil sie im lebenden Organismus schnell in Oxamid,  $\text{H}_2\text{N}(\text{O})\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ , übergeführt und damit unwirksam wird. Dieselbe Umwandlung kann man mit etwa 3proz. Wasserstoffperoxyd im Reagenzglas herbeiführen, doch dürfte die Anwendung dieses als Gegengift empfohlenen Mittels wohl niemals rechtzeitig erfolgen können, weil der Tod bei hinreichenden Mengen Blausäure, ungefähr 0,06 bis 0,1 g, schon nach wenigen Minuten eingetreten ist. Künstliche Atmung und starke Nervenreize, wie sie durch Übergießen mit kaltem Wasser herbeigeführt werden können, bieten die besten und praktisch wohl allein anwendbaren Mittel zur Wiederbelebung. Wegen der leichten Zersetzlichkeit der Blausäure verschwinden die Vergiftungserscheinungen bald wieder, wenn die tödliche Dosis nicht erreicht war. Man kann bis zu 2 g Blausäure innerhalb zwölf Stunden vertragen, wenn man z. B. gelbes Blutlaugensalz dem Magen zuführt; dieses:  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$  entwickelt nämlich mit der nur  $\frac{1}{2}$ proz. Salzsäure des Magens die Blausäure so langsam, daß diese nach Maßgabe ihrer Entwicklung vom lebenden Organismus wieder zerstört wird.

Das viel schneller zersetzliche Cyankalium dagegen liefert bei normalem Salzsäuregehalt des Magens oder besonders nach dem Genuß saurer Speisen bzw. Getränke sofort so viel Blausäure, daß die Giftwirkung hinter der der freien Blausäure kaum zurückbleibt. (Tödliche Dosis für reines Cyankalium = 0,15 g, für technisches 0,25 bis 0,3 g.) Neuerdings macht man von der Giftwirkung der Blausäure ausgiebigen Gebrauch zum Vertilgen von Läusen und Wanzen sowie von Obstbaumschädlingen verschiedener Art.

Von den Salzen der Blausäure wurde früher das Cyankalium aus dem gelben Blutlaugensalz (s. unter Eisen) durch Schmelzen für sich oder unter Zusatz von kohlenisaurem Kalium dargestellt und für galvanoplastische Zwecke, zum Fixieren von Jodsilberphotographien sowie zur Extraktion von Gold aus den Goldrückständen viel verwendet. Gegenwärtig dient hierfür meist das billigere, nach dem Verfahren der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. auf rein anorganischem Wege zugängliche Cyannatrium.

Hierzu wird Natriumamid in Kohletiegeln und mit Kohlepulver bedeckt zur Glut erhitzt. Nach den Gleichungen:



entsteht zuerst Natriumcyanamid und aus diesem Cyannatrium.

Die übrigen Salze der Blausäure finden bei den betreffenden Metallen nähere Beschreibung. Erwähnt sei nur noch, daß der Name Blausäure oder Cyanwasserstoff sowie der des Cyans selbst von dem blauen Niederschlag herrührt, den man aus Ferrocyankaliumlösungen und Ferrisalzen erhält und der als Berlinerblau schon seit mehr als zwei Jahrhunderten bekannt ist. Näheres s. unter Eisen.

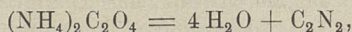


## Cyan.

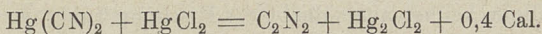
Das Cyan (von *κυανός* stahlblau),  $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ , vom Siedep. —  $20,7^\circ$  und dem Schmelzp. —  $34,4^\circ$ , ist das Nitril der Oxalsäure.

Es entsteht nach der Gleichung:  $2\text{C}(\text{Graphit}) + \text{N}_2 = \text{C}_2\text{N}_2$  — 71,5 Cal. beim Überschlagen des Lichtbogens zwischen Graphitelektroden in Stickstoffatmosphäre und macht sich leicht kenntlich durch sein intensives Bandenspektrum. Ist auch noch Wasserstoff zugegen, so vereinigt sich das Cyan mit diesem fast vollständig zum Cyanwasserstoff.

Zur Darstellung entzieht man dem Ammonoxalat mittels Phosphor-pentoxyd Wasser nach dem Vorgang:

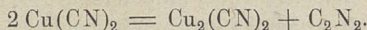


oder man erhitzt Quecksilbercyanid bzw. Silbercyanid, wobei aber das frei gewordene Cyan sich teilweise zum Paracyan,  $(\text{CN})_6$ ?, polymerisiert. Schon bei geringer Erwärmung liefert das Quecksilbercyanid unter Wärmeentwicklung freies Cyan, wenn Quecksilberchlorid zugegen ist. Dann kommt es nach der Gleichung:



nicht zur Bildung von freiem Quecksilber, sondern statt dessen entsteht Quecksilberchlorür.

Auf nassem Wege erhält man Cyan aus Kaliumcyanid, indem man zunächst eine konzentrierte wässrige Lösung von 1 Tl. Cyankalium in eine Lösung von 2 Tln. Kupfervitriol in 4 Tln. Wasser gießt. Die Reaktion findet anfangs unter Erwärmung von selbst statt, muß aber dann durch Wärmezufuhr zu Ende geführt werden:



Aus dem niedergefallenen Kupfercyanür wird nach dem Absitzenlassen oder Abfiltrieren durch Erhitzen mit Eisenchloridlösung der Rest des Cyans frei gemacht. Zur Reinigung des Cyans vom Cyanwasserstoff läßt man das Gas über mit Silbersulfatlösung befeuchtete Watte streichen. An der Luft entzündet, verbrennt das Cyangas mit pfirsichblütenfarbiger Flamme, die von einem bläulichen Saum umgeben ist. Nach Smithells findet die Verbrennung in der inneren roten Flamme zu Kohlenoxyd, in der äußeren blauen zu Kohlendioxyd statt. Entzieht man der Verbrennungsluft alle Feuchtigkeit, so brennt die äußere Kohlenoxydflamme nicht mehr weiter, wohl aber die innere Cyanflamme nach dem Vorgang  $\text{C}_2\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{CO} + \text{N}_2$ .

Weil das Cyan aus den Elementen unter Aufnahme von 71,5 Cal. entsteht und diese Energie samt der Verbrennungsenergie des Kohlenstoffs beim Verbrennen wieder austritt, sind Cyansauerstoffflammen außerordentlich heiß und die Explosionen von Cyangassauerstoffgemischen überaus heftig.

Man erkennt das Cyan an seinem stechenden, zu Tränen reizenden Geruch, an seinem charakteristischen Flammenspektrum sowie an der



tief purpurroten Färbung von alkoholisch-alkalischer Pikratlösung, die auf der Bildung von Isopurpursäure beruht.

Die Giftwirkungen des Cyans sind schwächer als die der Blausäure.

### Knallsäure.

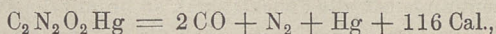
Die Knallsäure,  $C=NOH$ , ist das Oxim des Kohlenoxyds und damit der Blausäure, dem Imid des Kohlenoxyds strukturell nahestehend. Sie ist äußerst zersetzlich und geht schnell in höhermolekulare Verbindungen über. Durch wässrige Salzsäure wird sie in Hydroxylaminsalz und Ameisensäure gespalten.

Dargestellt wird das Mercurisalz, das Knallquecksilber,  $Hg(CNO)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ , aus einer Lösung von 50 g Quecksilber in 600 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,4), die man noch warm ( $70^\circ$ ) allmählich und unter Umschütteln in 550 g Alkohol von 98 Proz. gießt. Es tritt eine stürmische Reaktion ein, die man durch Zusatz von kaltem Spiritus mäßigt oder, falls sie ausbleiben sollte, durch ein wenig Natriumnitrit auslöst. Nach Beendigung der Reaktion fällt man mit 1 Liter Wasser alles gebildete Knallquecksilber aus. Bleibt die Mischung ruhig, so erhält man an Stelle des Knallquecksilbers nur das Nitrat des Trimercurialdehyds.

L. Wöhler stellt das Knallquecksilber dar durch Eingießen der Lösung von 50 g Quecksilber in 600 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 mit einem Zusatz von je 0,6 g Kupfer und Salzsäure (spez. Gew. 1,18) in 600 ccm Alkohol (95 proz.). Nach erfolgter Reaktion und Abscheidung wird das Knallquecksilber durch Auflösen in Cyankalium und Wiederausfällen unter Eiskühlung mit Salpetersäure gereinigt. Silberfulminat wird aus 5 g Silber, gelöst in 155 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,3), durch Eingießen in 150 ccm Alkohol (95 proz.) gewonnen.

Das Quecksilbersalz sowie das analoge Silbersalz blitzen beim Entzünden oberhalb  $190^\circ$  auf, daher auch die Bezeichnung Fulminat. Sind aber diese Salze etwas dichter gepackt, so geht die Anfangszündung sehr schnell in die eigentliche Detonation über, die sich mit mehr als 4000 m/sec fortpflanzt, wenn das Knallquecksilber vorher durch Pressen stark verdichtet war. Durch Stoß und Schlag setzt sofort die Detonation ein.

Dieser Umsatz geschieht nach der Gleichung:



liefert also für 1 kg = 410 Cal. Um den kalorischen Effekt noch zu steigern, mischt man auf 85 Tle. Knallquecksilber noch 15 Tle. Kaliumchlorat bei, rührt mit einer Gummi- oder Leimlösung zu dickem Brei an, den man mittels Pressen aus einem Sieb körnt und dann trocknet. Diese Masse wird unter Pressen mit einem Druck von 250 kg auf  $1 \text{ cm}^2$  in Kupferkapseln eingefüllt, die als Sprengkapseln mit 0,3 bis 3 g Füllung zur Initiierung von Sprengstoffen dienen (s. unter Sprengstoffen).



Die Füllmasse für Gewehrzündhütchen enthält außer Knallquecksilber und Kaliumchlorat noch etwas Schwefelantimon, und zur Erhöhung der Reibungs- bzw. Stoßempfindlichkeit auch etwas Glaspulver.

Das Knallquecksilber hat das spez. Gew. 6,5 und eignet sich deshalb besonders gut, um verhältnismäßig große Mengen in engem Raum unterzubringen (Ladedichte). Seine fast unbegrenzte Beständigkeit bei gewöhnlicher Temperatur ist ein weiterer Vorzug vor vielen anderen Detonierungsmitteln. Eine Probe Silberfulminat erwies sich nach 40-jährigem Aufbewahren in einer verschlossenen Flasche vollkommen unverändert, woraus folgt, daß Vorgänge, die bei etwas erhöhter Temperatur mit reißender Schnelligkeit verlaufen, schon bei Zimmertemperatur gänzlich ruhen können. Entdeckt wurde das Knallquecksilber durch Howard im Jahre 1800, für Zündhütchen zuerst verwendet im Jahre 1815 durch J. Egg, einen Londoner Büchsenmacher.

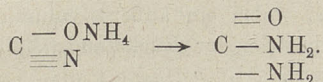
Näher untersucht wurden die Fulminate von J. v. Liëbig seit 1824, der an Knallsäure,  $\text{CNOH}$ , und Cyansäure,  $\text{CONH}$ , den ersten Fall von Isomerie auffand.

Unter Isomerie versteht man die zumal in der organischen Chemie sehr häufige Erscheinung, daß verschiedene Stoffe dieselbe Zusammensetzung haben:  $\text{ἴσος}$  gleich und  $\mu\acute{\epsilon}\rho\omicron\varsigma$  Teil oder Bestandteil.

### Cyansäure.

Cyansäure,  $\text{OC:NH}$  oder  $\text{HO.C:N}$ , isomer mit der Knallsäure, entsteht in Form ihres Kaliumsalzes durch Schmelzen von Cyankalium an der Luft oder mittels eines Oxydationsmittels, wie Bleioxyd, Mennige, Kaliumbichromat, sowie in Lösung mittels Permanganat oder Natriumhypochlorit.

Dampft man die nach dem Verhältnis:  $2\text{KOCN} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gemischte wässrige Lösung von Kaliumcyanat und Ammonsulfat ein, so lagert sich das durch doppelte Umsetzung zunächst entstandene Ammoniumcyanat zu Harnstoff um:



Diese von Wöhler im Jahre 1828 aufgefundenene Synthese des Harnstoffs aus anorganischen Materialien erschütterte zuerst die bis dahin gültige Ansicht, daß die Produkte des lebenden Organismus nur unter dem Antrieb einer besonderen Kraft: der  $\text{vis vitalis}$  = Lebenskraft, entstünden. Der Harnstoff ist nämlich das normale Abbauprodukt des Eiweißes im höheren tierischen Organismus: Ein erwachsener Mensch sondert täglich gegen 30 g Harnstoff aus, dessen Ausnutzung als vorzügliches Stickstoffdüngemittel auf den Rieselfeldern der großen Städte bis jetzt leider nur teilweise erreicht wird.

Große Mengen Harnstoff als Düngemittel stellt jetzt die Badische Anilin- und Sodafabrik dar durch Erhitzen von carbaminsaurem Ammon auf 130 bis 140° unter Druck.



Die freie Cyansäure wird durch trockenes Erhitzen von Harnstoff dargestellt, wobei zunächst die polymere Cyanursäure,  $(\text{CNOH})_3$ , entsteht; sie ist nur unter  $0^\circ$  beständig und bildet eine bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit, die stark sauer reagiert und sehr stechend nach Eisessig riecht. Bei  $0^\circ$  geht sie schnell in das polymere Cyamelid, eine weiße porzellanartige Masse, über. In wässriger Lösung zerfällt die Cyansäure in kohlensaures Ammon.

### Carbaminsäure.

Carbaminsäure, Amidoameisensäure,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , entsteht als Ammonsalz durch unmittelbare Vereinigung von Kohlendioxyd mit trockenem Ammoniak,  $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO}_2\text{NH}_4$ , und ist deshalb im käuflichen Ammoniumcarbonat vorhanden. Bei  $60^\circ$  zerfällt dieses Salz größtenteils rückwärts in  $\text{CO}_2$  und  $2\text{NH}_3$ . Bei längerem Stehen der wässrigen Lösung entsteht unter Wasseraufnahme kohlensaures Ammonium.

### Rhodanwasserstoffsäure.

Schmilzt man das Cyankalium mit Schwefel oder dampft man die Lösung von Cyankalium bzw. von Blausäure mit gelbem Schwefelammonium zur Wasserbadtrockne ein, so entsteht das betreffende Salz der Rhodanwasserstoffsäure,  $\text{CN} \cdot \text{SH}$ .

Die freie Säure bildet bei  $0^\circ$  eine weiße Kristallmasse von stark ätzender Wirkung und ist in Wasser leicht löslich, geht aber in dieser Lösung bald in Polymerisationsprodukte über.

Das Rhodankalium,  $\text{CN} \cdot \text{SK}$ , dient als empfindliches Reagens auf Ferrisalze, indem eine intensiv rote Verbindung entsteht, von der auch der Name abgeleitet ist:  $\rho\delta\epsilon\sigma\varsigma$  rosenrot. Auf der Bildung des unlöslichen weißen Silber- oder Cuprorhodanids beruht die maßanalytische Bestimmung von Silber und Kupfer nach Volhard.

Das Quecksilberrhodanid,  $(\text{CNS})_2\text{Hg}$ , verglimmt angezündet unter starkem Aufschwellen, wobei ein äußerst voluminöser, aus Stickstoff, Kohle und Schwefel bestehender Rückstand, Mellon genannt, hinterbleibt (Pharaoschlängen).

In anderem Verhältnis als im Kohlenoxyd ist der Sauerstoff mit dem Kohlenstoff gebunden in zwei neuerdings entdeckten Kohlensuboxyden:

### Kohlensuboxyd.

Carbodicarbonyl oder Dicarbonylkohlenstoff,  $\text{OC}=\text{C}=\text{CO}$ , Siedep.  $+7^\circ$ , Schmelzp.  $-111^\circ$ , von O. Diels aus Malonester oder Malonsäure,  $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ , durch Wasserentziehung mittels Phosphorpentoxyd dargestellt, bildet eine farblose, lichtbrechende, äußerst bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, die sich bald zu einem dunkelroten, amorphen Körper,  $(\text{C}_3\text{O}_2)_x$ , polymerisiert. Mit Wasser gibt dieses Kohlensuboxyd wieder Malonsäure, mit Ammoniak Malonamid,  $\text{H}_2\text{NOC}-\text{CH}_2-\text{CONH}_2$ .

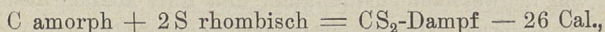


Das zweite Kohlensuboxyd,  $C_{12}O_9$ , ist das Anhydrid der Mellithsäure, Benzolhexacarbonsäure,  $C_6(CO_2H)_6$ ; es wurde von H. Meyer und K. Steiner aus dieser Säure durch längeres Erhitzen mit Benzoylchlorid erhalten. Es ist eine kristallinische, in kaltem Wasser unlösliche, sehr beständige Substanz, die stöchiometrisch dadurch bemerkenswert erscheint daß sie genau 50 Proz. Kohlenstoff und 50 Proz. Sauerstoff enthält.

### Schwefelkohlenstoff.

Unter den Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Schwefel bietet der Schwefelkohlenstoff, Kohlendisulfid,  $C \begin{smallmatrix} =S \\ =S \end{smallmatrix}$ , das formale Analogon zum Kohlendioxyd. Siedep.  $+ 46,3^\circ$ , Schmelzp.  $- 108,6^\circ$ .

Er wurde 1796 zuerst von Lampadius erhalten, als er Eisenkies,  $FeS_2$ , mit Kohle destillierte. Hier wie bei der gegenwärtigen Darstellungsweise beruht die Entstehung von Schwefelkohlenstoff auf der Einwirkung von Schwefeldampf auf glühende Kohlen:



wobei also eine bedeutende Wärmemenge aufgenommen wird im Gegensatz zur Entstehung des Kohlendioxyds.

In der Technik läßt man Schwefeldampf über Holzkohlen streichen, welche in einer aufrecht stehenden Retorte auf Kirschrotglut erhitzt sind, und kondensiert den entweichenden Schwefelkohlenstoffdampf in Kühlapparaten. In Amerika geschieht die Fabrikation nach dem Taylorschen Verfahren auf elektrothermischem Wege, indem Kohle, meist Koks, im Schwefeldampf durch Lichtbogenbildung erhitzt wird. Die Tagesproduktion eines Taylor-Ofens beträgt gegen 3000 kg Schwefelkohlenstoff. Dieser wird zur Reinigung von Schwefelwasserstoff und organischen Schwefelverbindungen, welche den widerlichen Geruch des Rohproduktes bewirken, mit Kalkmilch, dann mit Brom und Pottaschelösung behandelt. Zuletzt wird über Paraffin oder Pflanzenfetten destilliert. Auch Durchschütteln mit Quecksilber und Quecksilbersulfat sind zur Reinigung brauchbar.

Reiner Schwefelkohlenstoff riecht angenehm aromatisch, wird aber beim Aufbewahren im Lichte, namentlich in Gegenwart von etwas Wasser, wieder übelriechend. Er ist ein starkes Nervengift, das neben einer ausgeprägt anästhesierenden und betäubenden Wirkung seltsame Sinnes-täuschungen und sogar Irresein hervorrufen kann. Solche Personen, die einmal an einer Schwefelkohlenstoffvergiftung gelitten haben, behalten eine spezifische Empfindlichkeit für dieses Gift jahrelang bei.

Wegen seiner Giftigkeit wird der Schwefelkohlenstoff bisweilen noch zum Vertilgen von Pelzmotten und ähnlichen Schädlingen gebraucht, doch ist diese Verwendung wegen der auffallend leichten Entzündbarkeit der Dämpfe sehr gefährlich. Als xanthogensaures Kalium,  $C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot SK$ , dient der Schwefelkohlenstoff zur Bekämpfung der Reblaus.

In physikalischer Hinsicht zeichnet sich der Schwefelkohlenstoff durch sein hohes Lichtbrechungsvermögen aus. Von anderen Flüssig-

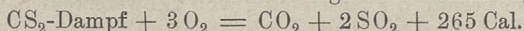


keiten übertreffen ihn hierin nur das Methylenjodid, das  $\alpha$ -Bromnaphthalin und das Phenylsenföf. Vermöge dieser hohen Lichtbrechung würde er ein ideales Material für Prismenfüllung in optischen Instrumenten sein, doch wird diese Anwendung stark beeinträchtigt durch die Temperaturempfindlichkeit und die Zersetzlichkeit im Lichte unter Gelbfärbung.

Die technische Verwendung des Schwefelkohlenstoffs beruht auf seiner Fähigkeit, Jod, Phosphor, Schwefel, Fette, Harze, Kampfer und namentlich Kautschuk zu lösen.

In Wasser ist der Schwefelkohlenstoff kaum löslich, er mischt sich aber mit Alkohol, Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform in allen Verhältnissen.

Da er aus zwei leicht brennbaren Stoffen, Kohle und Schwefel, unter Wärmeaufnahme (s. oben) entsteht, ist er begreiflicherweise brennbar und entwickelt dabei eine sehr große Wärmemenge:



Gemische von Schwefelkohlenstoffdampf und Luft können deshalb sehr gefährlich explodieren. Die unterste Grenze der Entflammbarkeit liegt bei einem Gehalt von 0,063 g  $\text{CS}_2$  in 1 Liter Luft. Bei Überschuß an Schwefelkohlenstoff scheidet sich Schwefel ab.

Im Gemisch mit Stickoxyd (s. dort) brennt er mit äußerst hellem bläulichweißen Licht.

Die Entzündungstemperatur des Schwefelkohlenstoffs an der Luft liegt bei  $232^\circ$ , also um etwa  $400^\circ$  niedriger als bei den sonst gebräuchlichen brennbaren Stoffen. Es genügt schon das Hineinfallen der heißen Asche aus einer brennenden Zigarette, um die Dämpfe zu entzünden, desgleichen das Eintauchen eines vorher in der Flamme unterhalb Rotglut erwärmten Glasstabes.

Als endothermische Verbindung (s. oben die negative Bildungswärme aus den Elementen) kann der Schwefelkohlenstoff auch ohne die Anwesenheit von Sauerstoff explosionsartig in Schwefel und Kohle zerfallen, wenn man im Dampf eine Pille Knallquecksilber detonieren läßt, doch pflanzt sich die Explosion nur auf kurze Strecken hin fort.

Mit Lösungen von Alkalien oder Ammoniakwasser verbindet sich der Schwefelkohlenstoff allmählich und gibt gelbrote Salze der Trithiokohlensäure,  $\text{CS}_3(\text{NH}_4)_2$ , neben kohlensauren Salzen. Läßt man z. B. Schwefelkohlenstoff unter konzentriertem Ammoniakwasser in einer verschlossenen Flasche einige Tage stehen, so erhält man eine intensiv gelbrote Lösung, die sich als äußerst empfindliches Reagens auf Spuren von Schwermetallverbindungen eignet. Gibt man von der Lösung etwa 20 cm in 1 Liter und fügt dann einen Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung hinzu, so entsteht eine prächtig bordeauxrote Färbung; ähnlich bei Nickelsalz, während Kobaltsalz olivenbraun färbt. Bleisalz gibt zunächst eine rote Färbung. Es entstehen hierbei die Salze der Trithiokohlensäure meist als Ammoniakate, z. B.  $\text{CS}_3\text{Ni}(\text{NH}_3)_3$ , rubinrote Kristalle,  $\text{C}_2\text{S}_7\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6$ , diamantglänzende schwarze Oktaeder (K. A. Hofmann und F. Wiede).



Steigende Verwendung findet der Schwefelkohlenstoff zur Herstellung der als eine besondere Form der künstlichen Seide bekannten Viskose. Durchfeuchtet man nämlich Baumwollwatte mit 20 proz. Natronlauge, preßt den Überschuß der Lauge lose ab und setzt dann diese Flocken in ein verschlossenes Gefäß über Schwefelkohlenstoff, so entsteht allmählich eine äußerst viskose, d. h. zähflüssige klebrige Masse, welche die Cellulose der Baumwolle,  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , an das Natron-  

$$\text{— S}$$
  
 salz der Xanthogensäure,  $C \text{—} SNa$

$\text{— O —}$  Celluloserest, gebunden enthält. Durch Pressen der Masse aus engen Düsen und Einführen der Fäden in verdünnte Säuren wird die Cellulose als glänzender Faden wieder abgeschieden.

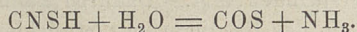
Das Kohlensubdisulfid, Tricarboniumdisulfid  $C_3S_2$ , stellte A. Stock dar, indem er den Lichtbogen in flüssigem Schwefelkohlenstoff zwischen Graphit und einer Metallelektrode (Zink oder Antimon) übergehen ließ und das Produkt schließlich im Vakuum fraktionierte. Leuchtend rote Flüssigkeit vom Schmelzp.  $-0,5^0$ , die sehr stechend riecht und sich bald zu schwarzen Produkten polymerisiert. Weil dieses Subdisulfid mit Anilin glatt Thiomalonanilid bildet, ist seine Struktur analog der des Kohlensuboxyds zu  $S:C:C:C:S$  aufzufassen. Ihm ähnlich dargestellt wurde der Selenschwefelkohlenstoff,  $CS_2$ , eine intensiv gelbe, luftbeständige, stechend zwiebelartig riechende Flüssigkeit vom Siedep.  $84^0$ , und der sehr unbeständige Tellurschwefelkohlenstoff,  $CS_2$ , leuchtend gelbrote Flüssigkeit vom Schmelzp.  $-54^0$ .

Das Kohlenstoffsulfür,  $CS$ , stellten J. Dewar und H. O. Jones dar aus Schwefelkohlenstoffdampf durch stille elektrische Entladungen bei  $-185^0$ ; weiße Ausscheidung, die sich schon bei  $-180^0$  unter Detonation und starker Lichtentwicklung zu einem braunen amorphen Körper polymerisiert, der Ähnlichkeit zeigt mit dem braunen Niederschlag, wie er sich aus Schwefelkohlenstoff im Sonnenlicht besonders in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure ausscheidet. Das farblose bzw. weiße Anfangsprodukt ist auch sonst sehr reaktionsfähig, gibt mit Metalloxyden Sulfide, färbt konzentrierte Schwefelsäure tieforange gelb, dann entweicht unter Schwefelausscheidung ein Gemisch von  $SO_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ .

Interesse verdient dieses Sulfür durch den Vergleich mit dem formal entsprechenden Kohlenoxyd, weil sich daraus ergibt, daß Schwefel, an Stelle von Sauerstoff tretend, Neigung zu Polymerisationen hervorruft, eine Erscheinung, die uns später bei den Oxyden bzw. Sulfiden der Schwermetalle weiter beschäftigen wird.

Das Kohleoxydsulfid,  $COS$ , vom Siedep.  $-50,2^0$  und dem Schmelzp.  $-138,2^0$ , findet sich in den Schwefelwässern von Harkány und Paráđ in Ungarn. Es entsteht beim Durchleiten von Schwefeldampf und Kohlenoxyd durch eine glühende Röhre; durch Erhitzen von  $SO_3$  mit  $CS_2$ ; aus  $COCl_2$  und  $CaS$  bei  $280^0$ .

Darstellung: aus Rhodankalium oder Rhodanammonium und Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist:



Zur Reinigung leitet man das Gas in alkoholische Kalilauge und zerlegt das ausgeschiedene Kaliumsalz der Äthylthiokohlensäure,  $C_2H_5 \cdot OCOSK$ , mit verdünnter Salzsäure.



Nach A. Stock und E. Kuß gewinnt man ganz reines Kohleoxysulfid aus dem käuflichen thiocarbaminsauren Ammonium durch Säuren:  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{NH}_4 + 2\text{HCl} = \text{COS} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Reines COS ist geruchlos, nimmt aber in Berührung mit Feuchtigkeit Schwefelwasserstoffgeruch an, weil es durch Wasser allmählich zersetzt wird:  $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ . Alkalilaugen lösen das Gas um so langsamer auf, je konzentrierter sie sind, weil nicht das Alkali, sondern das Wasser zunächst einwirkt unter Bildung von Thiokohlensäure,  $\text{CSO}_2\text{H}_2$ . Zum Unterschied von  $\text{CO}_2$  und  $\text{SH}_2$  gibt das Kohleoxysulfid mit Barytwasser und mit Kupfervitriollösung zunächst keine Fällung. 1 Tl. Wasser löst bei 20° 0,54 Vol.-Tle. COS, Alkohol 8 Tle., Toluol 15 Tle.; gesättigte Kochsalzlösung löst nicht.

### Kohlewasserstoffe.

Aus der großen Gruppe dieser Verbindungen sollen hier nur diejenigen näher behandelt werden, die aus anorganischen Ausgangsmaterialien direkt zugänglich sind.

— H  
Methan, C  $\begin{array}{c} \text{— H} \\ \text{— H} \\ \text{— H} \end{array}$ , vom Siedep. — 164° und dem Schmelzp. — 184°,  
— H

kritische Temperatur — 82°, kritischer Druck 55 Atm., entsteht bei der Gärung der Cellulose im Schlamm der Flüsse und Sümpfe, daher auch die Benennung Sumpfgas, und ist wohl auch durch diesen Prozeß genetisch mit der Steinkohle verbunden (s. dort Näheres). In manchen Steinkohlenlagern, wie denen des westfälischen Reviers, tritt das Methan als Grubengas dauernd aus der Kohlenmasse hervor, bisweilen aus Spalten in so reichen Strömen (Bläsern), daß es in Leitungen und Gasometern aufgesammelt werden kann. Weil das Methan von 5,3 Proz. aufwärts mit Luft gemischt durch eine Flamme oder einen heißen Funken explosiv verbrennt (schlagende Wetter), dürfen in solchen Gruben offene Lampen nicht gebraucht werden, sondern nur solche, die durch ein Drahtnetz vollkommen abgeschlossen sind. Fig. 70 zeigt eine solche Sicherheitslampe, wie sie zuerst von Davy angegeben wurde und besonders durch Friemann und Wolff in Zwickau dadurch vervollkommenet worden ist, daß unterhalb des Drahtnetzes ein 4 cm hoher Zylinder aus dickem Glas eingeschaltet ist, der das Licht des Benzinflämmchens ungehindert nach außen strahlen läßt. Auch ist im Innern dem oberen Dochtende nahe eine Reibzündung angebracht, die beim Drehen einer aus dem Boden der Lampe hervortretenden Schraube den Funken eines Cerstahlfeuerzeugs auf das benzingetränkte Dochtende springen läßt. Dadurch kann die Lampe innen angezündet werden, um das Hantieren mit Streichhölzern in der Grube zu vermeiden.

Ist mehr als 1 Proz. Methan in der Grubenluft vorhanden, so zeigt sich über dem Benzinflämmchen eine bläuliche Haube, die durch eine



hineinragende Natronsaltzperle gelb gefärbt und damit noch deutlicher wird. Füllt man die Lampe nicht mit Benzin, sondern mit Spiritus, der 1 Proz. Dichloräthylen, 0,2 Proz. Kupferchlorid und 0,02 Proz. Magnesiumchlorid gelöst enthält, dann wird die Haube intensivst blau gefärbt (K. A. Hofmann).

An dieser Haube erkennt der Grubenarbeiter die Gegenwart von mehr als 1 Proz. Methan rechtzeitig genug, um besondere Vorsichtsmaßregeln veranlassen zu können.

Mit zunehmendem Methangehalt der umgebenden Luft dehnt sich die Haube aus, bis sie das Drahtnetz erreicht hat. Dieses kühlt durch Wärmeleitung die innere Flamme so stark ab, daß das äußere Gasgemisch zunächst nicht entzündet wird. Erst dann, wenn das Drahtnetz glühend geworden ist, schlägt die Flamme durch; doch erlischt infolge des Mangels an zutretendem Sauerstoff die innere Flamme meist vorher schon von selbst, besonders wenn sie kleiner gedreht worden ist.

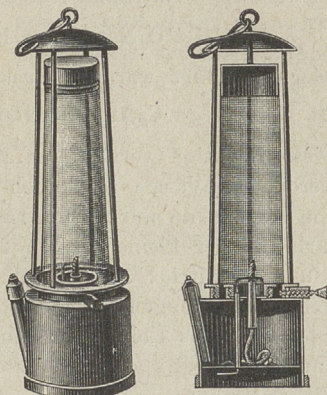
Die meisten brennenden Stoffe erlöschen nämlich in der Luft schon, wenn der Sauerstoffgehalt auf etwa 15 Proz. gesunken ist. Brennt z. B. eine Wachskerze in einem abgeschlossenen Luftraum bis zum freiwilligen Verlöschen; so zeigt das Gas 4 bis 6 Proz.  $\text{CO}_2$  und 13 bis 15 Proz.  $\text{O}_2$  neben Stickstoff, mithin fast die gleiche Zusammensetzung wie die vom Menschen ausgeatmete Luft (F. C. G. Müller).

Die kühlende und damit die Verbrennung unterbrechende Wirkung eines Drahtnetzes läßt sich aus der Fig. 71 entnehmen.

Zu beachten ist noch, daß das Methan im Verhältnis seines Molekulargewichts = 16 zu dem durchschnittlichen Molekulargewicht der Luft = 29 leichter ist als diese, nämlich  $29:16 = 1,8$ mal und sich deshalb besonders an den Decken und Kuppen der Gruben anhäuft.

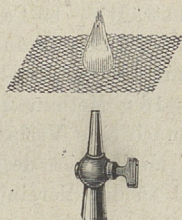
In gewaltigen Mengen entströmt das Methan den Petroleumlagern bei Baku am Kaspischen Meer (heilige Feuer von Surachani) sowie den pennsylvanischen Petroleumgruben. Aus den dortigen Ölbezirken werden mehr als 10 Milliarden Kubikmeter jährlich mittels Rohrleitungen von 45000 km Länge nach den Verbrauchsstellen geleitet. Auch in Kalusz entströmt Methan einem 900 m tief liegenden Schiefer.

Fig. 70.



Davy'sche Sicherheitslampe.

Fig. 71.

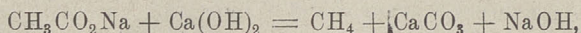


Die Flamme geht nicht durch ein Drahtnetz.

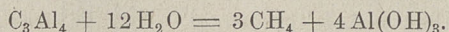


Methan entsteht auch bei der trockenen Destillation der Steinkohlen und ist deshalb im Leuchtgas bis zu 35 Proz. vorhanden, desgleichen im Kokereigas.

Im Laboratorium gewinnt man das Methan durch Glühen von entwässertem Natriumacetat mit gelöschtem Kalk:

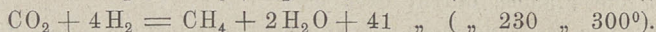
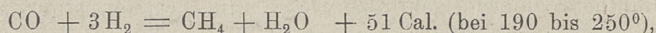


oder man läßt warmes Wasser auf Aluminiumcarbidpulver tropfen:



Diese Reaktion verläuft anfangs träge, wird aber infolge der frei werdenden Wärme allmählich ziemlich stürmisch, weshalb man eben von Anfang an warmes Wasser zutropfen läßt. Weil das Aluminiumcarbid immer kleine Mengen freies Aluminium und meist ziemlich viel Aluminiumnitrid,  $\text{AlN}$ , enthält, entweichen mit dem Methan auch wechselnde Mengen Wasserstoff und Ammoniak.

Auch aus Kohlenoxyd und Kohlendioxyd entsteht nach Sabatier und Senderens durch Wasserstoff im Kontakt mit fein verteiltem Nickel Methan:



Reine Kohle liefert mit reinem Wasserstoff erst bei  $1100^\circ$  geringe Mengen Methan, ungefähr 1 Proz. (v. Wartenberg). Diese schlechte Ausbeute erklärt sich aus dem weitgehenden Zerfall des Methans bei höheren Temperaturen. Schon bei  $980^\circ$  entsteht mit großer Reaktionsgeschwindigkeit neben freiem Wasserstoff sehr harte Kohle (s. Retortenkohle unter amorpher Kohle). Die Bildungswärme für 1 Mol = 16 g Methan beträgt + 19 Cal.

Von  $546^\circ$  an entzündet sich das Methan an der Luft und verbrennt mit kaum leuchtender Flamme zu Kohlendioxyd und Wasser, wobei 1 Mol = 16 g Methan 212 Cal. entwickelt. 1 m<sup>3</sup> Methangas von  $15^\circ$  gibt demnach eine Verbrennungswärme von 9000 Cal.

Das Methan ist deshalb ein sehr wirksames Heiz- und Kraftgas und wird in den Vereinigten Staaten von Nordamerika sehr viel verwendet.

Ozon führt das Methan schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell in Formaldehyd und Ameisensäure über. Weil der Formaldehyd nach dem Auffangen in Wasser durch Reduktion einer ammoniakalischen Silbernitratlösung oder durch die rotviolette Färbung einer Lösung von Morphin in konzentrierter Schwefelsäure leicht nachzuweisen ist, kann man auch das Methan auf diese Weise erkennen.

Mit Chlorgas reagiert das Methan leicht explosionsartig heftig unter Bildung von Chlorwasserstoff und freier Kohle. Doch läßt sich eine schrittweise Einwirkung des Chlors erreichen, wenn man dieses als Phosgen,  $\text{COCl}_2$ , zur Anwendung bringt. Vielleicht kann man zukünftig auf diesem Wege zu den technisch wichtigen Substitutions-



produkten Chloroform,  $\text{CCl}_3\text{H}$ , und Tetrachlorkohlenstoff,  $\text{CCl}_4$ , gelangen, die gegenwärtig noch aus Chlorkalk und Alkohol oder Chloralhydrat und Lauge (Chloroform) bzw. aus Schwefelkohlenstoff mittels Chlor in Gegenwart eines Chlorüberträgers, wie Antimonchlorid (Tetrachlorkohlenstoff), dargestellt werden.

Der Tetrachlorkohlenstoff,  $\text{CCl}_4$ , bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,631, die bei  $-24^\circ$  kristallinisch erstarrt und bei  $+76,5^\circ$  siedet.

Er löst Fette und viele organische Substanzen, weshalb er als Lösungs- und Fleckenreinigungsmittel Verwendung findet. Vor anderen hierfür dienlichen Flüssigkeiten hat er den Vorzug, daß er nicht verbrennen kann.

Das Chloroform,  $\text{CCl}_3\text{H}$ , vom Siedep.  $+61,5^\circ$  und dem Schmelzpt.  $-62^\circ$ , dient seit 1848 als vorzügliches Anästhetikum.

Das Chlormethyl,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , vom Siedep.  $-22^\circ$  und dem Schmelzpt.  $-104^\circ$ , eignet sich wegen seines niederen Siedepunktes und seiner beträchtlichen Verdunstungskälte besonders gut zum oberflächlichen stellenweisen Anästhesieren.

Ferner werden diese gechlorten Methanabkömmlinge vielfach zu wichtigen Synthesen in der organischen Chemie gebraucht. Gegen Wasser sind diese Stoffe auffallend beständig und unterscheiden sich hierdurch vor den anderen Chloriden der nichtmetallischen Elemente. Deshalb, weil man in das Methan an Stelle des positiven Wasserstoffs das negative Chlor schrittweise einführen kann, ohne allzu auffällige Änderung des Charakters der Verbindung, hat man nach dem Vorgange von Dumas die dualistische Theorie von Berzelius, nach der chemische Verbindungen durch elektrische Bindung positiver Stoffe an negative zustande kommen, aufgeben wollen. In der Tat zeigt sich aber diese Gleichgültigkeit gegen den elektrochemischen Charakter der zu bindenden Komponenten nur beim Kohlenstoff, während alle anderen Elemente in ihren Verbindungen den dualistischen, positiv-negativen Charakter der chemischen Bindung deutlich erkennen lassen.

Erwähnung verdient noch der Fluorkohlenstoff,  $\text{CF}_4$ , insofern, als er im Gegensatz zu den anderen Kohlehalogeniden nach Moissan aus amorpher Kohle und freiem Fluor unter Feuererscheinung direkt entsteht.

Auch bei der Aluminiumdarstellung (Elektrolyse von Tonerde in Kryolith,  $\text{Na}_3\text{F}_6\text{Al}$ , an Kohleelektroden) entsteht Fluorkohlenstoff in großen Mengen, ohne bislang technische Verwendung gefunden zu haben.

**Struktur der Kohle.** Im Unterschied von den meisten anderen Nichtmetallen und von allen metallischen Elementen hat der Kohlenstoff die Fähigkeit, sich mit sich selbst zu verbinden, also Komplexe von Kohlenstoffatomen zu bilden, in anscheinend unbegrenztem Maße. Sicherlich sind Diamant, Graphit und amorphe Kohle nicht einfache Gebilde aus voneinander größtenteils unabhängigen Kohlenstoffatomen,



sondern sie enthalten diese Atome mittels der chemischen Bindekräfte des Kohlenstoffs aneinandergekettet (s. unter Diamant, Graphit und Kohle).

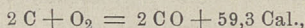
Von der Festigkeit dieser Bindungen zeugt die Widerstandsfähigkeit der Kohlenstoffmodifikationen gegen hohe Temperaturen (denn erst oberhalb 3000° zeigen sich Andeutungen von einer Verflüchtigung des Kohlenstoffs), sowie die Trägheit des Kohlenstoffs gegen chemische Einwirkungen bei mittleren Temperaturen.

Einen zahlenmäßigen Begriff von der Energie, mit der die Kohlenstoffatome aneinander gebunden sind, gewinnt man aus dem Vergleich der Bildungswärmen von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.

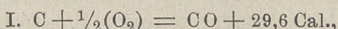
Wenn amorphe Kohle zu Kohlendioxyd verbrennt, werden rund 97 Cal. für 12 g Kohle entwickelt, während bei der Verbrennung zu Kohlenoxyd aus derselben Menge Kohle nur 29 Cal. frei werden, so daß die Verbrennung von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd die Differenz  $97 - 29 = 68$  Cal. liefert.

Die Verbindung des ersten Sauerstoffatoms mit dem Kohlenstoff zu CO verläuft also mit viel geringerer Energieentwicklung = 29 Cal. als die Verbindung des zweiten Sauerstoffatoms mit dem Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd,  $\text{CO}_2 = 68$  Cal. Da eine teilweise Bindung, Absättigung der Sauerstoffatome untereinander im Kohlendioxyd wegen des Mangels an superoxydartigem Charakter nicht in Frage kommt, muß man annehmen, daß im Kohlendioxyd die Sauerstoffatome ihre gesamte Bindungskraft gegen das Kohlenstoffatom äußern. Für die bei dieser Bindung von den chemischen Kräften geleistete Arbeit gibt nun die Verbrennungswärme ein jedenfalls annähernd richtiges Maß, und wir müßten aus den obigen Zahlen folgern, daß das Kohlenstoffatom bei der erstmaligen Bindung an ein Sauerstoffatom sich weniger energisch betätigt als bei der folgenden Bindung des zweiten Sauerstoffatoms. Offenbar ist diese Folgerung unrichtig; denn ein Atom muß, welcher Art die bindenden chemischen Kräfte auch sein mögen, am meisten Bindungskraft besitzen, solange es noch keine betätigt hat, solange es noch frei ist.

In dem Worte „frei“ liegt nun des Rätsels Lösung. Wir setzten bisher stillschweigend voraus, das Kohlenstoffatom sei frei, bevor es sich mit dem ersten Sauerstoffatom zu Kohlenoxyd vereinigt. Diese Voraussetzung ist angesichts der Trägheit und Temperaturbeständigkeit des festen Kohlenstoffs sicher unzulässig; wir müssen vielmehr annehmen, daß ein Kohlenstoffatom, ehe es mit dem ersten Sauerstoffatom als Kohlenoxyd austritt, aus dem Verbände mit den anderen Kohlenstoffatomen losgerissen werden muß. Die hierbei zu leistende Trennungsarbeit vermindert den Wärmeeffekt der Verbrennung des festen Kohlenstoffs zu Kohlenoxyd. Die thermische Gleichung:

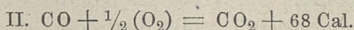


die man abgekürzt auch schreibt:



ist also dahin zu verstehen, daß die Energie der Bindung des Kohlenstoffs an ein Atom Sauerstoff 29,6 Cal. mehr liefert, als die Trennungsarbeit verbraucht.

Bei der zweiten Verbrennung des Kohlenstoffs von Kohlenoxyd zum Kohlendioxyd nach der vereinfachten Gleichung:



fällt die zur Lostrennung des Kohlenstoffs in Gleichung I erforderliche Arbeit weg, und darum wird hier viel mehr Wärme frei als bei der ersten teilweisen Verbrennung zu Kohlenoxyd.

Nimmt man an, daß die Bindung des ersten Sauerstoffatoms an das freie Kohleatom ebenso viel Wärme liefert als die des zweiten, so läßt sich



die Wärmetönung des Trennungsvorgangs wenigstens in erster Annäherung schätzen zu mindestens  $68 - 29,6 = 38,4$  Cal.

Wenn wir nach Analogie aus der Dissoziationswärme des Wasserstoff- oder Schwefelmoleküls auf die des Kohlenstoffs schließen dürfen, müssen wir die Trennungswärme für 1 g Atom = 12 g Kohlenstoff aus dem Verbande der schwarzen amorphen Kohle reichlich auf das Doppelte, nämlich auf etwa 80 bis 100 Cal., schätzen.

### Höhere Kohlewasserstoffverbindungen.

Die Frage nach der Molekulargröße des festen kristallisierten Kohlenstoffs verliert ihren Sinn, wenn wir uns den Bau des Kristallelements von Diamant (s. dort) vergegenwärtigen; denn jedes Atom ist an die umgebenden in regelmäßiger Weise gebunden, und diese gebundene Anordnung setzt sich nach den drei Dimensionen des Raumes ohne Unterbrechung fort, bis an die äußeren Grenzen des Kristalls. Dies gilt auch für den festen amorphen Kohlenstoff, nur mit der Abänderung, daß die Anordnung hier unsymmetrisch ist und die Grenzen nicht von Kristallflächen, sondern von den zufälligen Oberflächen der Kohlepartikeln gebildet werden.

Die Fähigkeit der Kohlenstoffatome, sich im elementaren Kohlenstoff aneinander zu binden, äußert sich auch nach teilweiser Bindung der Kohlenstoffatome an andere Elemente oder Gruppen und führt zur Bildung von Kohlenstoffketten.

Die einfachsten Vertreter dieser unbegrenzt erscheinenden Körperklasse finden wir in den Homologen des Methans, nämlich dem Äthan,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{H}_3$ , dem Propan,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{H}_2)-\text{C}\equiv\text{H}_3$ , dem Butan,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{H}_2)-\text{C}(=\text{H}_2)-\text{CH}_3$ , Pentan, Hexan, Oktan, Nonan, Dekan usw., von der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ .

Diese Gleichförmigkeit der Zusammensetzung rührt her von der Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms, indem dieses nach Bindung von nur drei Wasserstoffatomen noch eine Wertigkeit äußert, die in obigen Fällen die Verkettung zwischen den Kohlenstoffatomen bewirkt.

Die Vertreter dieser Reihe finden sich gemengt im amerikanischen Rohpetroleum, aus dem durch fraktionierte Destillation abgetrennt werden: Gasolin oder Petroläther, Siedep. 40 bis 70°, Benzin 70 bis 120°, Ligroin 120 bis 135°, Putzöl 130 bis 160°, Leuchtpetroleum 160 bis 300°, dann folgen die als Schmieröle dienenden Rückstände.

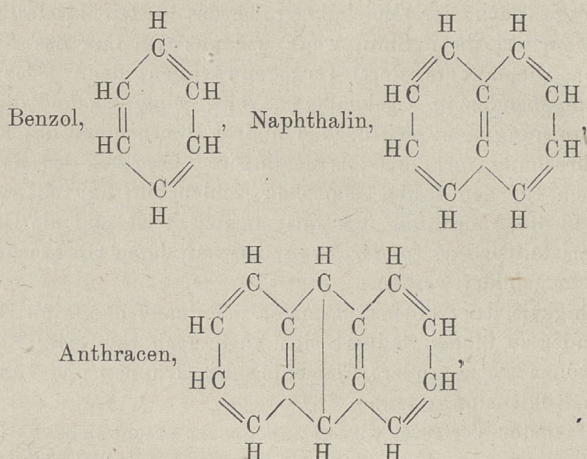
Im Paraffin, dem Destillationsprodukt bituminöser Braunkohlen, finden sich die sehr hochmolekularen Glieder von  $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$  bis mindestens  $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$ .

Die Benennung Paraffin, die man auch auf diese ganze Klasse von Kohlewasserstoffen ausdehnt, rührt her von *parum affine*, d. h. zu wenig verwandt = zu wenig verbindungsfähig im chemischen Sinne. In der Tat sind diese Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur sehr träge und werden nur durch Chlor oder Brom in bestimmte Reaktion gebracht. Will man z. B. Benzin von dem einer anderen Klasse angehörenden Benzol,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , unterscheiden, so braucht man nur Salpetersäure vom



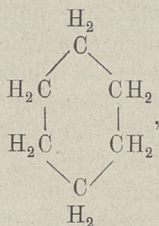
spez. Gew. 1,4 oder konzentrierte Schwefelsäure mit den Proben zu schütteln. Benzin wird gleich den übrigen Paraffinen zunächst nicht angegriffen, wogegen Benzol sehr schnell in das nach bitteren Mandeln riechende Nitrobenzol,  $C_6H_5NO_2$ , oder in die wasserlösliche Benzol-sulfonsäure,  $C_6H_5SO_3H$ , übergeht. Der Verbrennungswert der Paraffine beträgt durchschnittlich 12 000 Cal. für 1 kg.

Außer diesen offenen Kohlenstoffketten sind auch ringförmige, cyklische, in großer Zahl bekannt, wie im



und anderen, die als wichtige Bestandteile des Steinkohlenteers hohe technische Bedeutung haben.

Wasserstoffreichere cyklische Gebilde, deren einfachster Vertreter das Cyklohexan oder Hexahydrobenzol,



ist, finden sich im russischen Petroleum. Das rumänische Petroleum steht hinsichtlich seiner Zusammensetzung zwischen dem amerikanischen und dem russischen.

Etwas näher können hier nur zwei Vertreter der ungesättigten Kohlewasserstoffe besprochen werden, nämlich das Äthylen und das Acetylen.

Das Äthylen,  $H_2=C=C=H_2$ , vom Siedepunkt  $-103^\circ$  und dem Schmelzpunkt  $-169^\circ$ , unterscheidet sich strukturell vom Äthan,  $H_3-C-C=H_3$ , durch das Fehlen von zwei Wasserstoffatomen, wodurch an jedem Kohlenstoffatom je eine Valenz verfügbar wird, die sich

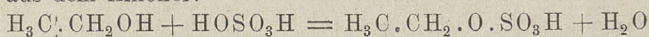


wohl teilweise innerhalb des Moleküls gegenseitig absättigen, aber auch nach außen hin sich betätigen können und damit das Verhalten einer ungesättigten Verbindung verursachen.

Äthylen entsteht bei der Zersetzung von Urancarbid mit Wasser oder bei der Einwirkung von Acetylen auf Natriumammonium und wird am besten folgenderweise dargestellt:

In einem Kolben von 2 bis 3 Liter Inhalt erhitzt man ein Gemenge von 25 g Alkohol und 150 g konzentrierter Schwefelsäure auf 160 bis 170° und läßt nach dem Eintritt der lebhaften Gasentwicklung ein Gemisch von 1 Tl. Alkohol und 2 Tln. Schwefelsäure in dem Maße zutropfen, daß eine regelmäßige Gasentwicklung stattfindet und ein Aufschäumen möglichst vermieden wird. Das Gas wird zur Absorption von Alkohol- und Ätherdämpfen mit konzentrierter Schwefelsäure und zur Befreiung von schwefliger Säure mit Natronlauge gewaschen.

Der Vorgang beruht auf der primären Bildung von Äthylschwefelsäure aus dem Alkohol:



und weiterhin auf dem Zerfall der Äthylschwefelsäure in Äthylen und Schwefelsäure.

Auch Borsäureanhydrid entzieht dem Alkohol schließlich Wasser unter Bildung von Äthylen.

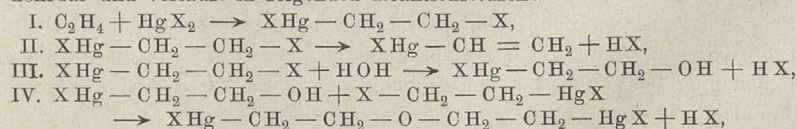
Die ungesättigte Natur des Äthylens äußert sich namentlich gegenüber den Halogenen.

Chlor liefert das Äthylenchlorid,  $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ , vom Siedep. 84°, früher Öl der holländischen Chemiker genannt, daher auch die Bezeichnung ölbildendes Gas für Äthylen, und für die ganze Gruppe dieser ungesättigten Kohlewasserstoffe der Name Olefine. Brom gibt das Äthylenbromid,  $\text{BrH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$ , vom Siedep. 131° und dem Schmelzp. + 9°. Auf der Bildung dieser Verbindung beruht die volumetrische Bestimmung des Äthylens neben gesättigten Kohlewasserstoffen in der technischen Gasanalyse.

Auch Mercurisalze lagern nach K. A. Hofmann und J. Sand in wässriger Lösung Äthylen an und liefern dann unter Substitution je nach den besonderen Bedingungen: Äthenquecksilbersalze,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{HgX}$ , Äthanolquecksilbersalze,  $\text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{HgX}$ , und Äthylätherquecksilbersalze,  $\text{XHg}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{HgX}$ , die beim Zersetzen mit starker Salzsäure nicht Alkohol bzw. Äther, sondern einfach Äthylen und Mercurichlorid zurückbilden.

Es hat dies seinen Grund darin, daß das mit dem Kohlenstoff verbundene Quecksilber einen basifizierenden Einfluß ausübt, so daß der Alkohol- oder Äthersauerstoff leichter beweglich wird.

Die Reaktion zwischen Äthylen, Mercurisalz und Säure ist also umkehrbar und verläuft in folgenden Reaktionsstufen:



worin X z. B. Cl oder  $\text{NO}_3$  bedeuten.



Mercuriacetatlösungen nehmen das Äthylen schnell auf, so daß man dieses Gas von gesättigten Kohlewasserstoffen sehr gut trennen und aus der Volumenabnahme den Äthylengehalt bestimmen kann.

**Leuchtgasflamme.** Das Äthylen ist zu 4 bis 5 Proz. im Leuchtgas enthalten und erteilt ihm die den Namen rechtfertigende Eigenschaft, mit leuchtender Flamme zu brennen. Die sonstigen wesentlichen Bestandteile des Leuchtgases: 40 bis 50 Proz.  $H_2$ , 30 bis 35 Proz.  $CH_4$ , 8 bis 12 Proz.  $CO$  neben den nichtverbrennlichen Beimengungen von 2 bis 3,5 Proz.  $CO_2$ , 4 bis 7 Proz.  $N_2$ , geben keine leuchtende, sondern nur eine bläuliche Flamme, obwohl diese an ihrer heißesten Stelle 1600 bis 1800° erreicht. Es beruht dies darauf, daß gasförmige Stoffe unter gewöhnlichem Druck nur auswählend (selektiv) Licht emittieren können, also nicht Lichtstrahlen von allen Wellenlängen des Spektrums, sondern nur ganz bestimmte für das betreffende Gas charakteristische Strahlen aussenden (s. die Spektren der Gase von  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $He$ ,  $Ar$ ). Zudem ist auch dieses Aussendungsvermögen der Gase bei der Temperatur einer Flamme recht gering und wird erst durch starke elektrische Erschütterungen, wie in der Hittorfschen Entladungsröhre, oder bei besonders energischen Umsetzungen, wie der Verbrennung von Schwefelkohlenstoff mit Stickoxyd, hinreichend stark, um vom Auge als Leuchten im gebräuchlichen Sinne des Wortes empfunden zu werden.

Dagegen senden die meisten festen glühenden Stoffe überwiegend Lichtstrahlen von allen Wellenlängen des Spektrums aus, bei 600° zunächst die ultraroten Wärmestrahlen und auch schon die sichtbaren roten Strahlen in einer für das Auge wahrnehmbaren Intensität: Rotglut. Mit zunehmender Temperatur gewinnen die gelben Strahlen an Stärke: Kirschrotglut bei etwa 800°, dann Gelbglut bei 1200°, und darüber hinaus erlangen auch die grünen, blauen und violetten Strahlen eine solche Stärke, daß dieses Gemisch auf unser Auge denselben Eindruck macht wie das von einer weißen Fläche reflektierte Tageslicht: Weißglut.

In der Sprache der Physik läßt sich dieses verschiedene Verhalten von Gasen einerseits und festen Stoffen andererseits kurz folgenderweise ausdrücken: Gase senden bei hoher Temperatur und besonders unter dem Antrieb elektrischer Vorgänge ein diskontinuierliches, aus Linien oder Liniengruppen bestehendes Spektrum aus, feste Stoffe aber zu meist ein kontinuierliches, indem mit zunehmender Temperatur mehr und mehr die Strahlenmischung des Tageslichtes erreicht wird.

Da nun die künstliche Beleuchtung einen Ersatz für das Tageslicht bieten soll, eignen sich hierfür im allgemeinen nicht die Gase, sondern die festen Stoffe.

Um nun eine schwach leuchtende Gasflamme hell und dem Tageslicht möglichst ähnlich leuchtend zu machen, läßt man sie auf feste Stoffe wirken, damit die Hitze der Flamme diese Stoffe zum kontinuierlichen möglichst weißen Leuchten bringt.

In der alten Leuchtgasflamme spielt der in Form feinsten, aber fester Teilchen schwebende Kohlenstoff die Rolle des festen Stoffes,



indem das Äthylen zunächst in Methan und Acetylen,  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ , zerfällt, welch letzteres dann freien Kohlenstoff abgibt. Unterbricht man die Verbrennung durch Abkühlen der Flamme an einer kalten Fläche, so wird dieser Kohlenstoff als schwarzer Ruß sichtbar. Auch das Leuchten einer Benzin- oder Petroleumlampe sowie das Leuchten einer Wachs-, Paraffin- oder Stearinkerze und das Leuchten brennenden Holzes beruht auf der Anwesenheit glühender Kohleteilchen in den durch die Hitze vergasten und im Luft-sauerstoff brennenden Zersetzungsprodukten dieser Materialien.

Da zur Gewinnung von äthylenreichem, gut leuchtendem Leuchtgas die in Deutschland raren Gasflammkohlen erforderlich sind, ersetzt man den mangelnden Äthylengehalt durch Naphthalin- oder Benzoldämpfe. Dieses Karburieren findet auch auf wassergashaltige Leuchtgasgemische sowie auf Wassergas selbst Anwendung. Man kann diesen Vorgang für Vorlesungszwecke am besten mit beifolgender Anordnung vorführen.

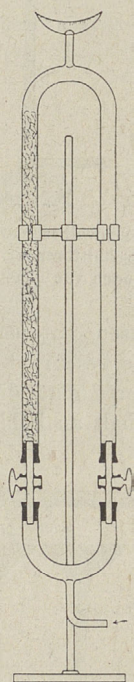
Die eine Röhre ist leer, die andere mit Glaswolle, die man mit Benzol befeuchtet hat, locker gefüllt. Zunächst läßt man Wasserstoff oder Wassergas durch die leere Röhre streichen, indem man den linken Hahn unter der Glaswolle verschließt. Aus dem oben angebrachten Specksteinbrenner brennt das Gas mit kaum leuchtender bläulicher Flamme. Dann öffnet man den linken Hahn, worauf sofort die Flamme durch die mitgeführten Benzoldämpfe helleuchtend wird.

Viel vollkommener als durch die glühenden Kohleteilchen wird die Energie einer Gasflamme durch den Auerstrumpf in die auf unser Auge wirkenden Lichtstrahlen umgesetzt (s. unter dem Kapitel der seltenen Erden).

**Gasbrenner.** Im Laboratorium dient das Leuchtgas wegen seiner guten kalorischen Wirkung:  $1\text{ m}^3$  gibt 4800 bis 5200 Cal., als Heizgas. Auf die hierfür gebräuchlichen Brenner kann nur in aller Kürze eingegangen werden.

Der Schwalbenschwanz-Schnittbrenner läßt das Gas aus einer schlitzförmigen, in Speckstein geschnittenen Öffnung mit leuchtender flacher, an den Enden etwas emporgezogener Flamme brennen und steht einem zur Gasbeleuchtung dienlichen gewöhnlichen Brenner am nächsten. Zum Biegen von Glasröhren eignet er sich deshalb, weil er diese in genügend langer Strecke gleichmäßig (unter Drehen) erhitzen läßt, so daß eine runde Biegung, nicht eine jäh abgesetzte Knickung zustande kommt.

Fig. 72.



Karburieren von  
Wasserstoff mittels  
Benzol.



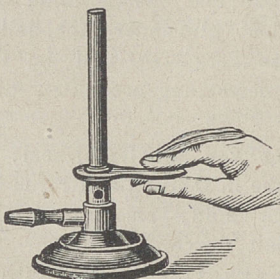
Der Bunsenbrenner, wie der Mikrobrenner, der Teclubrenner und der Dessaubrenner lassen das Gas aus dem Gestell durch eine enge, runde oder schlitzförmige Öffnung in das Brennerrohr einströmen, an

Fig. 73.



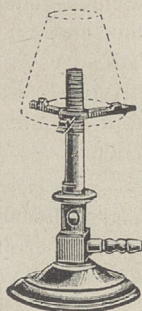
Schwalbenschwanz-  
Schnittbrenner zum  
Biegen von Glasröhren.

Fig. 74.



Einfacher Bunsenbrenner.

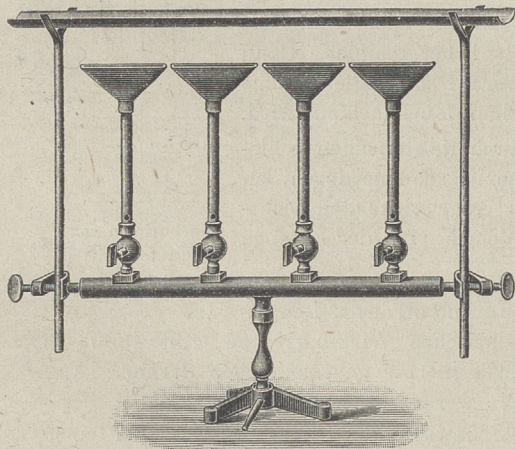
Fig. 75.



Bunsenbrenner mit Aufsatz  
aus Eisenblech zum Ruhig-  
halten der Flamme.

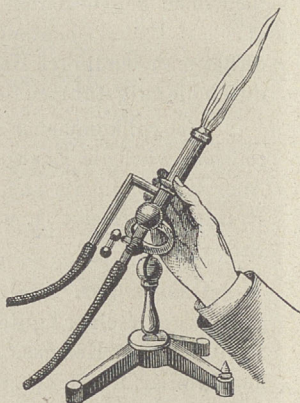
dessen unterem Teil eine verschließbare Öffnung angebracht ist, die eine beschränkte Luftzufuhr von außen in das Brennerrohr ermöglicht. Sperrt man diese Luftzufuhr ab, so brennt das Gas je nach seinem Gehalt an kohlenstoffreichen Verbindungen mit mehr oder weniger stark

Fig. 76.



Reihenschnittbrenner zum Erhitzen von Röhren.

Fig. 77.



Gebläsebrenner.

leuchtender, etwas flackernder Flamme. Läßt man die Luft Zutreten, so verkleinert sich die Flamme, wird heißer, rauschend und steifer und erscheint bläulich, weil nun durch die beigemengte Luft der Verbrennungsprozeß konzentrierter und die Abscheidung von freiem Kohlenstoff in der Flamme verhindert wird, indem dieser sofort zu Kohlenoxyd ver-

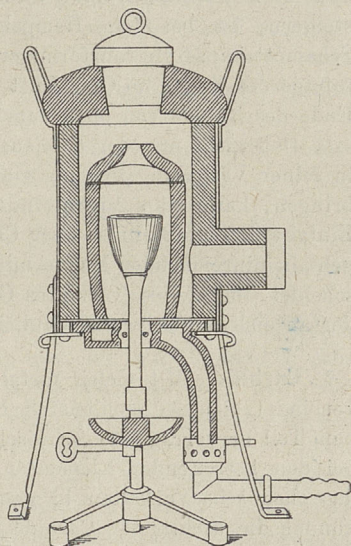


brennt. Um den Luftzutritt noch zu steigern und die Durchmischung von Luft und Gas zu vervollständigen, ist bei dem Teclu- und bei dem Dessauerbrenner die untere Öffnung mehr ringförmig gestaltet und so angebracht, daß die Luft nicht an der Seite, sondern vom Boden der Brenneröhre aus einströmen kann.

In noch reichlicherem Maße wird dem Gas die Luft beigemischt durch Einpressen in den inneren Teil des ausströmenden Gases bei einem Gebläsebrenner.

In allen durch Luftzufuhr entleuchteten Flammen dieser Art finden je nach der Menge der zugemischten Luft zahlreiche kleine Teil-

Fig. 80.



Perrotscher Ofen für Temperaturen bis 1200° aus Schmiedeeisen mit Schamotteausfüllung.

Fig. 79.

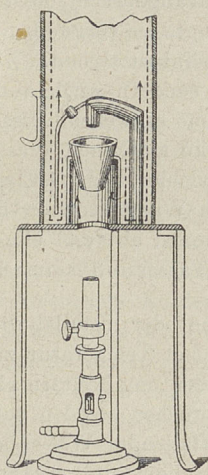
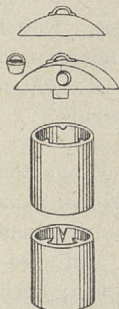


Fig. 78.



Hempels Gasofen für Temperaturen bis 900 und bis 1000° mit Einsätzen aus Schamotte.

explosionen statt, die das im Vergleich mit der leuchtenden Flamme auffällige Rauschen verursachen. Wird so viel Luft zugemischt, daß deren Sauerstoff annähernd hinreicht, um die Verbrennung zu bewirken, dann pflanzt sich diese in das Innere der Röhre fort, der Brenner „schlägt zurück“. Bei richtiger Einstellung der Luftzufuhr muß die Flamme den zur Verbrennung nötigen Sauerstoff größtenteils aus der oberen umgebenden Luft entnehmen. Über Gasexplosionen siehe weiter vorn unter Wasserstoff.

Die entwickelte Wärme ist bei gleichem Gasverbrauch dieselbe, wenn die Flamme leuchtend brennt oder wenn sie durch innere Luft- bzw. Sauerstoffzufuhr entleuchtet wird; aber die Temperatur der Flamme ist im letzteren Falle, besonders bei reinem Sauerstoff, höher, weil die Verbrennung auf engeren Raum konzentriert und die Ausstrahlung vermindert wird.



Um den Wärmeverlust durch Strahlung und durch die umgebende Luft zu vermindern, bringt man die zu erhitzenden Tiegel in Gasöfen, deren Bau aus den vorstehenden Fig. 78 bis 80 ersichtlich ist.

Beide Öfen führen eine Leuchtgas- oder Wassergasflamme zu dem auf einem Schamotte- oder schmiedeeisernen Gestell angebrachten Tiegel und zwingen die Flamme weiterhin, die den Tiegel umgebende Schamottekapsel zu umspülen, bevor die Verbrennungsprodukte den Ofen verlassen können. Läßt man die heizende Flamme durch verminderte Luftzufuhr leuchtend brennen, so wird der Tiegelinhalt der reduzierenden Wirkung von seiten des Gases ausgesetzt, während eine infolge reichlicher Luftzufuhr rauschend brennende Flamme dem Tiegelinhalt Sauerstoff zukommen läßt. Um diese oxydierende Wirkung noch zu steigern, ist bei dem Hempelofen in der den Tiegel umgebenden Schamottekapsel ein rohrförmiger Kanal angebracht, dessen untere Öffnung infolge des Zuges im Ofen Luft ansaugt, die vorgewärmt an dem oberen Ende des Kanals von oben zum Tiegelinhalt strömt.

Daß nicht nur der Kohlenstoff, sondern auch andere feste Stoffe in feiner Verteilung in einer Gasflamme schwebend diese zum Leuchten bringen, kann man zeigen, indem man trockenen Wasserstoff vor dem Eintritt in den Brenner über Chromylchlorid,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , leitet. Dieses geht in hinreichender Menge mit dem Wasserstoff in die Flamme und scheidet dort feinst verteiltes Chromoxyd ab, das ein helles Leuchten der an sich nur schwach bläulichen Wasserstoffflamme hervorruft.

**Carbide.** Mit vielen metallischen oder metallähnlichen Elementen verbindet sich der Kohlenstoff bei hoher Temperatur zu Carbiden, die zum Teil hervorragende technische Bedeutung besitzen und im einzelnen bei den betreffenden Elementen besprochen werden sollen, weil diese das chemische Verhalten in ganz auffallender Weise bestimmen; doch können die wichtigsten Carbide hier schon kurz erwähnt werden. Die Carbide der Alkali-, Erdalkali- und der Erdmetalle, wie z. B. das Calciumcarbid,  $\text{CaC}_2$ , und das Aluminiumcarbid,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , zerfallen mit Wasser in die Oxyde und die entsprechenden Kohlewasserstoffverbindungen. Dagegen sind die Carbide von Eisen,  $\text{Fe}_3\text{C}$ , Chrom,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , Molybdän,  $\text{MoC}_2$ , Wolfram,  $\text{WC}$  und  $\text{W}_3\text{C}$ , gegen Wasser und auch gegen verdünnte Säuren beständig. Das Siliciumcarbid ist bei nicht zu hohen Temperaturen gegen fast alle Reagenzien widerstandsfähig und fällt auch äußerlich durch seine enorme Härte auf. Das Eisencarbid spielt eine wichtige Rolle beim Aufbau der kohlehaltigen Eisensorten, zumal des Stahles.

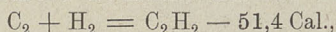
Das **Acetylen**,  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ , vom Siedep. —  $84^\circ$  und dem Schmelzp. —  $81^\circ$ , leitet sich formal vom Äthylen,  $\text{H}_2=\text{C}=\text{C}=\text{H}_2$ , ab durch das Fehlen von zwei Wasserstoffatomen, wodurch an jedem Kohlenstoffatom je eine Bindungseinheit verfügbar wird, die sich teilweise innerhalb des Moleküls absättigen. Man nennt diese innere Absättigung unter den Kohlenstoffatomen eine einfache Bindung beim Äthan,  $\text{H}_3-\text{C}-\text{C}-\text{H}_3$ , eine doppelte beim Äthylen und eine dreifache beim Acetylen, womit



man aber nicht etwa den Grad der Bindungsfestigkeit zum Ausdruck bringt, sondern nur die Zahl der durch das Fehlen von Wasserstoff oder sonstigen einwertigen Atomen für die Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung verfügbaren Wertigkeiten bezeichnet. Es ist keinesfalls anzunehmen, daß diese so verfügbaren Bindungskräfte von einem Kohlenstoffatom zum anderen sich vollkommen absättigen, sondern man hat sehr viele Anzeichen dafür, daß ein erheblicher Teil der Kraftlinien aus dem Molekül heraustritt und dadurch nach außen hin anziehende Wirkungen äußert, die den ungesättigten Charakter solcher Stoffe mit zwei- oder dreifach gebundenem Kohlenstoff ausmachen.

Um den Irrtum zu vermeiden, als handle es sich bei der doppelten oder dreifachen Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung um besonders feste Verkettungen, ersetzt A. Werner diese Bezeichnungsweise durch den Ausdruck „Lückenbindung“, wodurch hervorgehoben wird, daß der Zustand zwischen den Kohlenstoffatomen durch den Mangel an anderweitiger Betätigung der Kohlenstoffvalenzen bedingt ist.

Abgesehen von den Darstellungsweisen der organischen Chemie bildet sich Acetylen direkt aus Kohlenstoff und Wasserstoff:



in mit steigender Temperatur wachsender Menge, wenn man Wasserstoff auf elektrisch glühende Kohlestäbe strömen oder den Kohlenlichtbogen im Wasserstoffgas übergehen läßt.

Das Acetylen ist der mit Hilfe teilweiser Wasserstoffbindung durch hohe Temperatur vergaste Kohlenstoff, und die zur Loslösung von  $\text{C}_2 = 24 \text{ g}$  Kohlenstoff aus der festen Kohle erforderliche Arbeit, vermindert um die bei der Vereinigung mit den zwei Wasserstoffatomen frei werdende Energie, erscheint als negative Bildungswärme von  $- 51,4 \text{ Cal.}$

Entsprechend seiner Beständigkeit bei hohen und sehr hohen Temperaturen entsteht das Acetylen auch beim thermischen Zerfall oder bei unvollkommener Verbrennung sehr vieler organischer Verbindungen und ist deshalb auch im Leuchtgas mit 0,06 Proz. vertreten. Bei unvollständiger Verbrennung von Leuchtgas in einem zurückgeschlagenen Bunsenbrenner bilden sich recht beträchtliche Mengen Acetylen.<sup>6</sup>

Die wichtigste, heute ausschließlich benutzte Darstellungsweise des Acetylens ist die von Wöhler entdeckte Zersetzung des Calciumcarbids mit Wasser.

Dieses Calciumcarbid hat Wöhler durch Glühen von Zinkcalcium im Kohletiegel zuerst erhalten. Gegenwärtig wird das Calciumcarbid (s. bei Calcium) technisch in größtem Maßstabe aus Kalk und Kohle im elektrischen Ofen dargestellt und in besonderen Generatoren, in denen die Zersetzung dem Gasverbrauch entsprechend geregelt werden kann, mit Wasser zusammengebracht.

Dieses technische Gas ist nicht rein und hat durch Beimengungen von Schwefelwasserstoff und namentlich von Phosphorwasserstoff (aus Calciumsulfid bzw. Calciumphosphid stammend), sowie auch von Ammoniak einen unangenehmen Geruch. Zur Reinigung leitet man das Gas



durch angesäuerte Kupfernitratlösung, verdünnte Chromsäure, dann über ein Gemenge von Chlorkalk und Ätzkalk und zuletzt durch Natronlauge.

Das Acetylengas ist bei Zimmertemperatur ungefähr in dem gleichen Volumen Wasser löslich, wodurch beim Aufbewahren des Acetylens in Gasometern bedeutende Verluste entstehen, namentlich infolge der Diffusion des Gases durch das Sperrwasser hindurch; gesättigte Salzlösungen lösen viel weniger Acetylen auf. Sehr leicht löslich ist das Acetylen in Aceton, welches bei  $15^{\circ}$  unter gewöhnlichem Druck sein 25 faches, bei  $-75^{\circ}$  sein 2000 faches Volumen Acetylen aufnimmt. Da

Fig. 81.

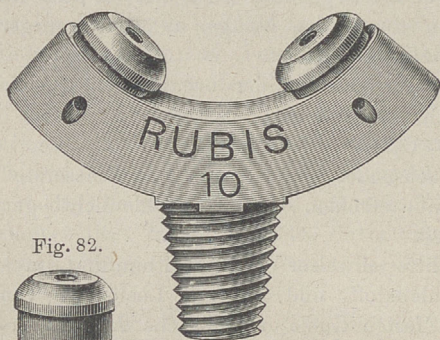
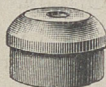


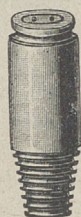
Fig. 82.



Doppelbrenner für Acetylen.

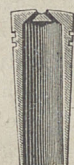
(Für einen Gaskonsum von 10 Litern pro Stunde.)

Fig. 83.



Braybrenner, Außenansicht.

Fig. 84.



Braybrenner, Durchschnitt.

die Löslichkeit des Gases nahezu dem Druck proportional ist, so nimmt 1 Liter Aceton bei 12 Atm. Druck gegen 300 Liter Acetylgas auf. Dies ist die beste Art, wie man Acetylen in größeren Mengen für Beleuchtungszwecke aufbewahren kann.

Reines Acetylen riecht nur schwach und nicht unangenehm, ist auch kaum giftig, obwohl es vorübergehende Berausung und sogar Betäubung hervorrufen kann, die aber an frischer Luft schnell verschwinden.

An der Luft läßt es sich von  $510^{\circ}$  an entzünden und brennt dann mit sehr stark rußender Flamme, die man aber durch geeignete Brenner zur Erzeugung intensiven weißen Lichtes bringen kann. Diese Brenner sind so gebaut, daß zwei Gasstrahlen aus engen Öffnungen mit großer Geschwindigkeit ausströmen und, aufeinander prallend, sich zu einer Fläche ausbreiten. Infolge der Oberflächenvergrößerung kann dann von außen genügend Luftsauerstoff Zutreten, um die vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs und damit die Ausnutzung der Energie dieses Vorganges zu ermöglichen (s. Fig. 81 bis 84).



Die Intensität der Acetyलगasflamme ist bei gleichem Gasverbrauch 20 mal größer als die einer Gasflamme, und 6 mal größer als die des Gasglühlichts.

Den Wirkungsgrad  $= \frac{\text{Lichtliefernde Energie der Flamme}}{\text{Gesamtstrahlungsenergie}}$  berechnete Nichols zu den folgenden Werten, neben denen auch die Ökonomie dieser Beleuchtungsarten aufgeführt ist.

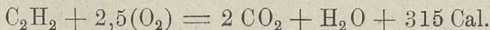
Lichtquelle	Wirkungsgrad	Verbrauch für 1 Kerzenstunde	Kosten für 1 Kerzenstunde Pfennig
Walratkerze . . . . .	0,021	—	—
Paraffinkerze . . . . .	0,015	—	—
Leuchtgas, Argandbrenner	0,016	10 Liter	0,16
Auerbrenner . . . . .	0,02—0,07	1,5 „	0,024
Spiritusglühlicht . . . . .	—	2 g Spiritus	0,07
Acetylenbrenner . . . . .	0,105	0,6 Liter	0,11
Kohlebogenlampe . . . . .	0,104	0,3—0,8 Wattstunden	0,012—0,032
Kohlefadenglühlicht . . . . .	—	3,2 Wattstunden	0,13
Wolframfadenglühlicht . . . . .	—	1,1 „	0,05
Magnesiumlicht . . . . .	0,125	—	—
Geißleröhre . . . . .	0,32	—	—

Bei Gemischen von Wasserstoff mit Acetylen steigt zwar die Leuchtkraft mit dem Acetylengehalt, aber die Flamme des zu ungefähr gleichen Raumteilen gemischten Gases ist weißer als die reine Acetylenflamme. An Strahlen kleinerer Wellenlänge als das Natriumlicht der *D*-Linie ist das Acetylenlicht reicher als die gewöhnliche Gasflamme und ärmer als der Kohlebogen.

Wegen des intensiven weißen Lichtes der Acetylenflamme hat man gleich nach der Auffindung der technischen Darstellungsweise des Calciumcarbids (Böhm 1891) die größten Hoffnungen auf diese Beleuchtungsindustrie gesetzt. Aber die weiter unten zu besprechenden Eigenschaften des Acetylens schließen seine Verwendung hierfür im größeren Maßstabe aus.

Die Intensität der Lichtaussendung beruht auf der außerordentlich hohen Verbrennungswärme des Acetylens und der dadurch bewirkten hohen Temperatur der ausgeschiedenen Kohleteilchen.

Nach der Gleichung:



gibt 1 cbm Acetyलगas von 15° und 760 mm Druck 13000 Cal., wobei zu der Oxydationswärme des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs noch die Zerfallswärme des endothermen Acetylens hinzukommt. Mit dem Thermoelement gemessen, ist die Temperatur der Acetylenluftflamme zu 1900° gefunden worden; für Acetylensäuerstoffflammen steigt sie bis 2700°.

Hiervon macht man Gebrauch im Acetylensäuerstoffgebläse für das autogene Schneiden von Eisen.



Infolge des sehr hohen Energieaustrittes explodieren Gemische von Acetylen und Luft außerordentlich heftig und, was ganz besonders zu beachten ist, noch bei sehr niederem Acetylengehalt. Während für Methanluftgemische die untere Grenze der fortschreitenden inneren Verbrennung bei 5,3 Vol.-Proz. Methan liegt, können bei Acetylen schon Gemische von 2,8 Proz. Acetylen bis 65 Proz. Acetylen in Luft oder 2,8 Proz. Acetylen bis 93 Proz. in Sauerstoff die eingeleitete Zündung noch fortpflanzen. Die Explosionen sind natürlich in der Nähe der Mischung von 1 Vol.  $C_2H_2$  auf  $5 \times 2,5$  Luft (s. obige Gleichung) oder 1 Vol.  $C_2H_2$  auf 2,5 Vol. Sauerstoff am heftigsten.

Zur Vorführung bringt man in eine aufrecht gestellte, leere Granate (Kaliber 7,5 cm), von der man den Kopf abgeschraubt hat, 5 bis 10 ccm Wasser, füllt mit Sauerstoff und wirft dann ein Stück Calciumcarbid von der Größe einer halben Haselnuß hinein. Nach einigen Sekunden taucht man einen brennenden Span in die Mündung, worauf mit donnerndem Schlag das Acetylen-sauerstoffgemisch explodiert, und zwar öfters so heftig, daß die Granate umgeworfen wird, weshalb man sie zweckmäßig an ein Stativ klammert.

Ein Gemisch von festem Acetylen mit flüssigem Sauerstoff, wie man es durch Einleiten von trockenem Acetylgas in flüssige Luft bis zur breiartigen Beschaffenheit erhält, explodiert nach Anschütz ganz außerordentlich heftig in Berührung mit einer Flamme und dürfte wohl das weitaus stärkste unter allen bekannten Sprengmitteln sein (s. unter flüssige Luft—Sprengstoffen).

Aber auch für sich allein kann das Acetylen wegen seiner stark negativen Bildungswärme von  $-51,4$  Cal. auf 26 g Acetylen gefährlich explodieren, wobei feste Kohle und gasförmiger Wasserstoff entstehen. Solche Explosionen treten besonders dann ein, wenn das Acetylen auf vier und mehr Atmosphären komprimiert durch einen am Gewinde eines stählernen Ventils gerissenen Funken an einer Stelle erhitzt wird, und verbieten somit die Verwendung eiserner Flaschen (Bomben), wie man sie sonst zur Aufbewahrung komprimierter Gase gebraucht.

Die treibende Kraft zu diesem Selbstzerfall des Acetylens liegt in dem Bestreben der Kohlenstoffatome, durch weitestgehende gegenseitige Bindung in festen Kohlenstoff überzugehen. Die bei der thermischen Bildung des Acetylens (s. weiter oben) von der hohen Temperatur des Flammenbogens (über  $3000^\circ$ ) geleistete Verdampfungsarbeit des Kohlenstoffs wird bei niederen Temperaturen unter Rückbildung der festen Kohle wieder frei.

Nach dem thermodynamischen Prinzip müssen Stoffe, die unter dem Zwange hoher Temperaturen entstanden sind, fähig sein, mit fallender Temperatur die aufgenommene Bildungswärme wieder abzugeben.

Unterhalb  $1\frac{1}{4}$  Atm. Druck oder in Form der Lösungen in Aceton läßt sich das Acetylen selbst durch einen Knallquecksilberimpuls nicht mehr zur Explosion bringen.

Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sich Acetylen langsam, doch bedarf es hierzu, wie in vielen ähnlichen Fällen, um die molekulare Trägheit niederer Temperaturen zu überwinden, der Reaktionsbeschleunigung



von seiten gewisser Katalysatoren. Die meisten Werkmetalle, auch das Eisen und besonders Kupfer, wirken in diesem Sinne, so daß sich in länger gebrauchten Rohrleitungen aus dem Acetylen Kohlenstoff absetzt.

Absichtlich betrieb man diesen Zerfall zur Gewinnung von Wasserstoff für Ballonfüllungen und von Acetylenruß als Schwärzungsmittel.

In Gegenwart von Kupferpulver als Katalysator erfolgt der Zerfall des Acetylens schon bei etwa 300°, wobei eine bräunliche Kohlenstoff-Wasserstoffverbindung, Cupren genannt, entsteht; ohne Katalysator beginnt die schnelle Zersetzung bei 780°.

Unterhalb dieser Temperatur neigt das Acetylen zur Bildung von Polymerisationsprodukten, unter denen das Benzol besondere Aufmerksamkeit wachgerufen hat.

Namentlich Richard Meyer hat mit Acetylen allein, sowie in Gegenwart von Ammoniak, Wasser, Schwefelwasserstoff bei Temperaturen von 550 bis 700° einen Acetyleneer dargestellt, aus dem fast alle Bestandteile des Steinkohlenteers abgeschieden werden konnten.

Als ungesättigte Verbindung vermag das Acetylen Wasserstoff anzulagern, wenn geeignete Katalysatoren, wie Nickelpulver, zugegen sind. Es bilden sich dabei Äthylen und Äthan. Außerdem finden bei dieser Reduktion gleichzeitig Polymerisationen statt, und zwar werden Produkte erhalten, welche den natürlichen Petroleumarten ähneln, nämlich dem amerikanischen, wenn die Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt worden ist, und dem galizischen, wenn sie über 300° verlaufen war. Die hierauf gegründete Hypothese der Entstehung des Petroleums aus Carbiden, insbesondere aus Acetylen, ist aber unhaltbar, weil das natürliche Petroleum optische Aktivität zeigt, die nur mit seiner Abstammung aus pflanzlichen oder tierischen Stoffen in Einklang zu bringen ist.

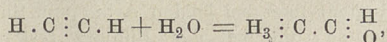
Aller Wahrscheinlichkeit nach ist das Petroleum aus tierischen Fetten entstanden (Engler).

Auch in wässriger Lösung kann Acetylen durch Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium oder Platin zu Äthylen und Äthan reduziert werden (C. Paal). Besonders glatt erfolgt die Reduktion von Acetylen zu Äthylen in sauren Chromosalzlösungen (W. Traube und W. Passarge).

Mit den Halogenen vereinigt sich Acetylen zu Halogeniden der Äthylen- und Äthanreihe, und zwar nimmt die Heftigkeit der Reaktion vom Chlor zum Jod ab. In der Technik chloriert man in Gegenwart von Antimonpentachlorid, das mit dem Acetylen zunächst die kristallisierte Verbindung  $C_2H_2 \cdot SbCl_5$  bildet, aus der durch überschüssiges Chlor Acetylentetrachlorid,  $CHCl_2-CHCl_2$ , durch einfaches Erhitzen aber Dichloräthylen,  $CHCl=CHCl$ , entsteht. Diese Stoffe sowie die sich davon ableitenden: Trichloräthylen,  $CHCl=CCl_2$ , und Tetrachloräthylen,  $CCl_2=CCl_2$ , werden wegen ihrer Unentzündlichkeit und ihres (abgesehen vom Trichloräthylen) neutralen indifferenten Charakters als Lösungsmittel in steigendem Maße verwendet.

Größere Bedeutung hat die Überführung von Acetylen in Acetaldehyd erlangt, weil man aus diesem durch Oxydation die wertvolle Essigsäure gewinnen kann. Auch läßt sich, allerdings bis jetzt noch recht unvollkommen, aus dem Acetaldehyd durch Reduktion der Äthylalkohol darstellen.

Die Entstehung von Acetaldehyd aus Acetylen beruht auf der Aufnahme von Wasser:



verläuft aber nur in Gegenwart von Quecksilbersalzen in saurer Lösung genügend rasch und vollständig. Leitet man nämlich Acetylen durch eine siedende Lösung von 3 Vol. Schwefelsäure und 7 Vol. Wasser unter Zusatz von mehreren Prozenten Quecksilbersulfat, so bildet sich kontinuierlich Acet-



aldehyd. Das Mercurisulfat wie auch das Mercurinitrat oder das Quecksilberchlorid liefern zunächst in mäßig saurer Lösung mit dem Acetylen weiße Niederschläge von Trimercurialdehyd, z. B.  $\text{NO}_3\text{Hg}(\text{OHg}_2)\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{O}$  oder  $(\text{ClHg})_3\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{O}$ , die durch stärkere Säuren in der Hitze in Mercurisalz und Acetaldehyd gespalten werden (K. A. Hofmann).

Sehr merkwürdig und zum Nachweis des Acetylens vorzüglich geeignet sind die Fällungen, die Acetylen in Silberlösungen oder in alkalischen Mercuri- bzw. Cuprosalzlösungen hervorruft.

Aus salpetersaurer Silbernitratlösung fällt ein weißer Niederschlag von der ungefähren Zusammensetzung  $\text{HC}_2\text{Ag} \cdot \text{AgNO}_3$ , aus ammoniakalischer Lösung das gleichfalls weiße, käsige flockige Silberacetylid,  $\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ag}$ .

Aus ammoniakalischer Kupferchlorürlösung (oder reiner noch aus einer Lösung von 1 g Kupfernitrat, 3 g Hydroxylaminsalz, 4 ccm konzentriertem Ammoniak in 50 ccm Wasser (Ilosvay) fällt intensiv rotes Cuproacetylid,  $\text{Cu}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cu}$ , dessen auffallende Färbung hinreicht, um Spuren von Acetylen, wie sie z. B. im Leuchtgas vorhanden sind, mit Sicherheit zu erkennen. Noch empfindlicher wird dieser Nachweis, wenn man durch Zusatz kolloider Stoffe, wie Leim, dafür sorgt, daß das Acetylid nicht ausfällt, sondern kolloid gelöst bleibt. Man kann so noch 0,03 mg Acetylen kolorimetrisch bestimmen und damit auch Wasser mittels der Reaktion gegen Calciumcarbid indirekt auf das empfindlichste nachweisen.

Alkalische Quecksilbercyanidlösung wird von Acetylen gefällt als weißes voluminöses Mercuriacetylid,  $\text{C}_2\text{Hg}$ .

Auch Gold- und Palladiumsalze geben analoge Niederschläge.

Diese zu den Carbiden gehörigen Verbindungen von Metall und Kohlenstoff haben die Eigentümlichkeit, nach gründlichem Auswaschen mit Wasser, Alkohol, Äther und schließlichem Trocknen durch Reibung oder Erhitzung mehr oder weniger lebhaft zu zerfallen. Das Cuproacetylid verpufft etwas lebhafter als Schießpulver, das Silber- und das Quecksilberacetylid aber explodieren mit größter Heftigkeit.

Bringt man etwa 0,5 g trockenes Acetylen Silber auf steifes Papier, z. B. dünnen Karton, hält dieses mit einer Zange horizontal hoch und berührt dann von oben für einen Moment mit einer Flamme, so wird dieses Papier mit heftigem Knall nach unten durchschlagen. Größere Mengen von Cuproacetylid können selbst metallene Röhren zertrümmern, weshalb Acetylen nicht durch kupferne Leitungen geführt werden darf. Diese Explosionen, zumal die des Silberacetylids, sind insofern theoretisch interessant, als sie den oft, auch von berufener Seite, betonten Satz einschränken, daß Explosionen auf der jähen Ausdehnung bzw. Entwicklung von Gasen beruhen.

Reines, aus ammoniakalischer Silbernitratlösung gefälltes Acetylen Silber,  $\text{Ag}_2\text{C}_2$ , explodiert, an der Luft entzündet, mit lautem Knall und merklicher Deformierung der Unterlage, in einem evakuierten Glaskolben aber ohne Knall und ohne Zertrümmerung des Gefäßes, weil hier kein die Stoßenergie übertragendes Gas vorhanden ist. Das aus salpetersaurer Lösung gefällte Acetylen Silber jedoch enthält Silbernitrat und gibt deshalb bei der Explosion Gase ab, die an der Luft oder auch im Vakuum eine beträchtliche Detonationswirkung auf die Umgebung ausüben (J. Eggert und H. Schimank).

Das treibende Moment liegt bei beiden Arten von Silberacetylid in der jähen Energieentwicklung, die bei der Bildung fester Kohle aus den Kohlenstoffdoppelatomen  $\text{:C:C:}$  auftritt, wie dies weiter oben schon erwähnt wurde.



## Silicium,

Zeichen **Si**, von *silex* (lateinisch der Kieselstein),

Atomgewicht 28,3 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 4.

Nächst dem Sauerstoff ist das Silicium in größter Menge auf unserer Erdoberfläche vertreten, nämlich mit 25 Proz. der uns zugänglichen Materie, allerdings nicht als elementares Silicium, sondern stets mit Sauerstoff zu Siliciumdioxyd gebunden.

Das amorphe Silicium, vom spez. Gew. 2,35 bei 15°, stellt ein braunes, in Wasser unlösliches Pulver dar, das im Gebläseofen leicht schmilzt und sich im elektrischen Ofen verflüchtigt.

**Darstellung.** Berzelius und nach ihm Deville reduzierten Siliciumfluorid oder Siliciumchlorid mit Kalium bzw. Natrium bei 400 bis 500°.

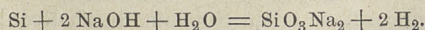
Am besten eignet sich nach Gattermann und Winkler als Reduktionsmittel das Magnesium. Dieses wirkt auf fein verteiltes Siliciumdioxyd,  $\text{SiO}_2$ , wie z. B. auf Kieselgur, sehr stürmisch ein, so daß das frei gewordene Silicium verdampft und an der Luft wieder verbrennt; denn die Reduktion verläuft unter starker Wärmeentwicklung:  $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} = \text{Si} + 2\text{MgO}$ , so daß ein Gemisch aus 1 Tl. geglähter Kieselgur mit 2 Tln. Magnesiumpulver mit einem Streichholz angezündet ziemlich schnell abbrennt mit intensivem weißen Licht, wobei das zunächst gebildete Silicium wieder verbrennt, und eine weiße Asche von Magnesiumsilikat hinterbleibt. Weil dabei nur wenig weißer Rauch entsteht, ist diese Mischung für Blitzlicht zum Photographieren in Wohnräumen besonders zu empfehlen.

Um die Reaktion zu mäßigen, mischt man zu 60 Tln. Quarzsand und 48 Tln. Magnesiumpulver noch 20 Tle. Magnesiumoxyd hinzu, oder man wählt einen Überschuß an Quarzsand, nämlich 40 Tle. auf 10 Tle. Magnesium. Diese letztere Mischung bringt man in schwer schmelzbare Reagierröhren und erhitzt diese mit einem Teclubrenner, bis die Reaktion unter Erglügen einsetzt; dann läßt man diese ohne äußere Erhitzung zu Ende gehen.

Durch Lösen des Magnesiumoxyds in verdünnter Salzsäure und Abschlämmen des lockeren amorphen Siliciums vom unverbrauchten Quarzsand erhält man das Produkt annähernd rein. An der Luft verbrennt das amorphe Silicium erst bei voller Rotglut lebhaft zu  $\text{SiO}_2$ .

Wässerige Lösungen von Säuren, auch rauchende Salpetersäure, greifen zunächst nicht an, wahrscheinlich deshalb, weil das elementare Silicium durch einen Überzug von Siliciumdioxyd bedeckt ist, das sich in Säuren, außer in Flußsäure, nicht löst.

Natronlauge oder Kalilauge wirken in der Wärme lebhaft ein unter Bildung von freiem Wasserstoff und Natriumsilikat:



Beim Zusammenschmelzen mit festem Ätznatron erfolgt dieser Umsatz unter Feuererscheinung.



Alkalicarbonate werden beim Schmelzen unter Kohlenoxydentwicklung reduziert.

Wasserdampf reagiert bei heller Rotglut unter Wasserstoffentwicklung:  
 $\text{Si} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2$ .

Von Oxydationsmitteln wirken Kaliumbichromat und Bleichromat besonders heftig, während geschmolzenes Kaliumchlorat und -nitrat erst bei hoher Temperatur angreifen.

Kohlendioxyd wird bei 800 bis 1000° zu CO reduziert, das dann noch über 1100° unverändert bleibt.

Mit Schwefel verbindet sich Silicium bei 600° unter Feuererscheinung zu weißem amorphen Sulfid, mit Stickstoff erst bei 1000° unter Bildung von Nitrid.

Erhitzt man amorphes Silicium im Chlor- oder Bromdampf auf 450 bis 500°, so entstehen  $\text{SiCl}_4$  bzw.  $\text{SiBr}_4$ , im Chlorwasserstoffgas entsteht das Siliciumchloroform,  $\text{SiHCl}_3$ .

In geschmolzenen Metallen löst sich das Silicium leicht auf unter Bildung von Siliciden. Aus der Lösung in Aluminium tritt das Silicium beim Erkalten kristallisiert wieder aus, desgleichen aus Zinn, Silber und besonders aus Zink.

Das kristallisierte Silicium: dunkleisenschwarze, metallisch glänzende, undurchsichtige reguläre Oktaeder oder Blättchen und Tafeln, welche dem Graphit ähnlich sehen, aber so hart sind, daß sie Glas schneiden (Härte = 7), spez. Gew. 2,39, leitet die Elektrizität so gut wie Graphit und zeigt nach Franz Fischer je nach seinem Gehalt an beigemengtem Oxyd ausgeprägtes thermoelektrisches Verhalten, worauf sich durch Kombinierung zweier entgegengesetzt thermoelektrischer Teile von Silicium eine sehr wirksame Thermosäule aufbauen läßt.

Darstellung. 125 g Aluminiumgrieß und 40 g Kaliumsiliciumfluorid,  $\text{SiF}_6\text{K}_2$ , werden in einem Perrotschen Gasofen eine halbe Stunde lang auf die höchste erreichbare Glut gebracht. Das Aluminium macht zunächst Silicium frei und löst dieses bei der hohen Temperatur sehr leicht auf, läßt aber beim Erkalten den größten Teil des Siliciums auskristallisieren.

Besonders schöne, gut ausgebildete oktaedrische Kristalle erhält man aus der Schmelze von 3 Tln. Kaliumsiliciumfluorid, 1 Tl. Aluminiumschneitzeln und 1 Tl. gekörntem Zink, wenn man den Zinkregulus mit Salzsäure behandelt.

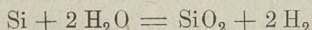
Nach Gattermann gewinnt man kristallisiertes Silicium durch Umschmelzen des aus Quarzsand mit Magnesium erzielten Rückstandes von amorphem Silicium (s. oben) mit Zink.

Am einfachsten ist die technisch durchgeführte Darstellung im elektrischen Ofen aus Siliciumdioxyd und Kohle, wobei aber ein Überschuß an Kohle zum Siliciumcarbid (s. dieses) führt. Neuerdings stellt man große kompakte Stücke von kristallinem Silicium dar durch Reduktion von Siliciumdioxyd mittels Calciumcarbid im elektrischen Ofen.

Im Hochofenprozeß entsteht Silicium durch Reduktion der kiesel-säurehaltigen Beimengungen und bildet einen wichtigen Bestandteil des Roheisens sowie des säurefesten Gußeisens.



Eigenschaften. Die chemischen Reaktionen des kristallisierten Siliciums gleichen denen des amorphen, aber es ist die Reaktionsgeschwindigkeit infolge des dichteren Aggregatzustandes erheblich geringer. Doch wirkt Wasser in Gegenwart von etwas Alkali nach der Gleichung:



genügend rasch, um so für Ballonfüllungen Wasserstoff herzustellen. Dabei ist zu beachten, daß man nach dieser Gleichung aus 28 g Silicium 44,8 Liter Wasserstoffgas (auf 0° und 760 mm reduziert) erhält. Das Alkali wirkt hier auch in sehr geringen Mengen schon reaktionsbeschleunigend, so daß in Glasgefäßen bei längerem Kochen mit anfänglich reinem Wasser dieser Umsatz vor sich geht, indem die kleinen Mengen Alkali, welche aus dem Glas in Form von leicht hydrolysierbarem Natriumsilikat in Lösung gehen, hierfür genügen.

Bei Weißglut wirkt Kohlendioxyd auf kristallines Silicium ein unter Bildung von Siliciumdioxyd und Carbosiliciumdioxyd (s. unten bei Siloxikon).

Mit vielen Metallen, wie Ca, Sr, Ba, Mg, Be, Mn, Cu, Fe, Ni, Co, Pt, Cr, Mo, W, Ta, Vd, Sb, Bi, Ce, bildet das Silicium kristallisierte Silicide, von denen metallurgische Bedeutung haben die des Eisens und Kupfers im Roheisen und als absichtlicher Zusatz zum Stahl bzw. zur Siliciumbronze. Calciumsilicid ist bei hohen Temperaturen ein sehr wirksames Reduktionsmittel. Die Bildung von Platinsilicid macht sich unangenehm geltend beim heftigen Glühen von kieselhaltigen Substanzen mit Kohle gemischt im Platintiegel, indem dieser brüchig wird. Freies Silicium zerstört Platingeräte schon bei Rotglut sofort.

Dagegen zeigen Zn, Al, Sn, Pb, Cd, Au, Ag, Hg zwar bei hoher Temperatur ein gesteigertes Lösungsvermögen für Silicium, scheiden dieses aber beim Abkühlen fast ganz wieder aus.

### Siliciumcarbid.

Siliciumcarbid, Carborundum, SiC, vom spez. Gew. 3,12 bei 15°, kristallisiert in hexagonalen Tafeln, die an sich farblos sind, aber meistens durch Beimengungen in der Durchsicht grün bis blau, im auffallenden Licht glänzend blauschwarz, bisweilen mit rötlichem Schimmer, gefärbt erscheinen. Sie sind außerordentlich hart, Härtegrad 9,5, dem Diamanten sehr nahestehend und ritzen Stahl, auch Korund mit Leichtigkeit, sind aber sehr spröde.

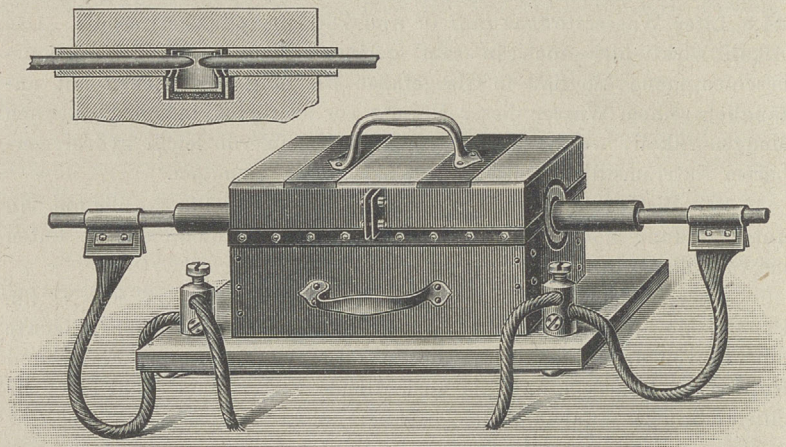
Die Darstellung geschieht jetzt fabrikmäßig in großen Mengen nach dem Verfahren von Acheson durch Erhitzen eines Gemenges von Siliciumdioxyd, Koks und Chlornatrium im elektrischen Ofen. Der elektrische Schmelzofen, von dem hier einige einfachere Laboratoriumstypen abgebildet sind (Fig. 85 u. 86), beruht auf der Erzeugung des elektrischen Flammenbogens zwischen Kohleelektroden in oder an der Oberfläche des



zu erhitzenden Gemisches. Um den hohen Temperaturen von über 3000° widerstehen zu können, müssen die inneren Teile des Ofens aus feuerfesten Stoffen bestehen: Schamotte für den Fall, daß der Bogen die Wände nicht berühren kann, oder besser Kalksteinblöcke bzw. Magnesia-  
blöcke, die noch viel temperaturbeständiger sind als Schamottesteine.

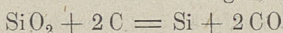
Einen besonderen Ofen zum Erhitzen im Vakuum hat O. Ruff für seine in diesem Lehrbuch wiederholt erwähnten Arbeiten konstruiert.

Fig. 85.



Versuchsschmelzofen mit dreiteiligem Magnesitblock und wagerechten Kohlelektroden.

Die hohen Temperaturen des elektrischen Ofens sind für die Herstellung von Silicium wie auch von Siliciumcarbid erforderlich, weil die Reduktion des Siliciums nach der Gleichung:



sehr viel Energie verbraucht, indem die zur Spaltung von Siliciumdioxid aufzubietende Energie weit größer ist als die Bildungswärme von 2 Mol CO.

Die Vereinigung von freiem Silicium mit Kohlenstoff zu Siliciumcarbid findet bei 1200 bis 1400° statt.

Bei sehr hohen Temperaturen, also bei längerer Fortsetzung des Darstellungsprozesses in Gegenwart von viel Kohle, zerfällt das Siliciumcarbid allmählich, indem das Silicium wegdestilliert und Graphit zurückbleibt (s. unter Achesongraphit bei Graphit). Diese Spaltung wird bei 2200° schon bemerkbar.

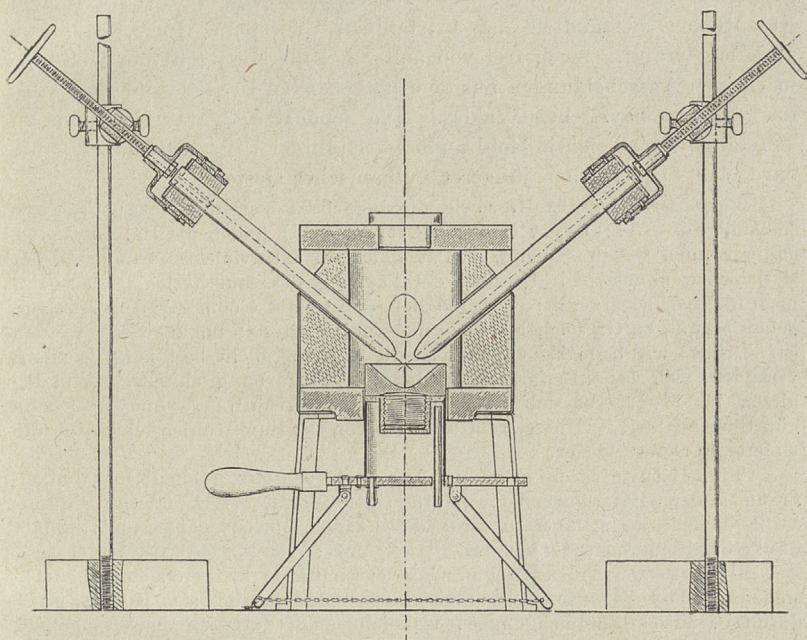
Wegen seiner außerordentlichen Härte dient das Siliciumcarbid unter dem Namen Carborundum zur Herstellung von Schleifrädern und Schleifsteinen als Ersatz für Schmirgelpulver, sowie wegen seiner Leitfähigkeit unter dem Namen Silundum zur Herstellung von elektrischen Widerständen und Heizkörpern. Man fertigt daraus Rohre, deren Enden mit den Stromleitungen verbunden werden, und infolge des Widerstandes,



den sie dem Stromdurchgang bieten, je nach der Stromstärke verschieden hoch erhitzt werden. Die zu erhitzenden Gegenstände liegen innerhalb des Rohres: Silundumofen.

Ein Gemisch von Silicium-Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen wird, ähnlich wie das Siliciumcarbid, aus Quarzsand, zerstoßenem Koks und Sägespänen dargestellt und dient unter dem Namen Siloxikon mit der

Fig. 86.



Universalofen nach Borchers mit geneigten Kohleelektroden und vierteiligem Schamotteblock.

ungefähren Zusammensetzung  $\text{Si}_2\text{C}_2\text{O}$  von hellgrau-grüngelber Farbe zur Herstellung von Schmelztiegeln, die gegen geschmolzenes Eisen, sowie gegen saure und basische Schlacken sehr widerstandsfähig sind. Oberhalb  $2500^\circ$  zerfällt das Siloxikon in Silicium, Siliciumcarbid und Kohlenoxyd.

Gegen chemische Einflüsse ist das Siliciumcarbid äußerst beständig, was besonders auffällt, weil diese Verbindung aus zwei verbrennbaren Elementen nur unter sehr geringem Wärmeaustritt entsteht. Man kann die Kristalle an der Luft vor dem Gebläse glühen, ohne daß auch nur spurenweise Oxydation eintritt. Auch schmelzendes Chlorat oder Salpeter sind unwirksam. Rauchende Salpetersäure oder Flußsäure wirken nicht ein. Schmelzendes Ätzkali bildet bei Luftzutritt allmählich Carbonat und Silikat. Durch Erhitzen mit Bleichromat wird der Kohlenstoff langsam, aber vollständig als  $\text{CO}_2$  ausgetrieben (Analyse).



### Siliciumdioxid, Kieselsäure.

Weitaus die wichtigste Siliciumverbindung ist das Siliciumdioxid,  $\text{SiO}_2$ , vom Schmelzp.  $1750^\circ$ , dem Erweichungspunkt  $1600^\circ$  und dem spez. Gew. 2,6 bis 2,7 als Quarz, 2,3 als Tridymit, 2,2 als amorphe Kieselerde.

Als Quarz oder Bergkristall von der Härte 7 findet sich das hexagonal trapezodrisch tetartoedrisch kristallisierte Siliciumdioxid in größter Menge an und in der Erdoberfläche; denn der Quarz ist ein wesentlicher Bestandteil der kristallinen Urgesteine Gneis, Glimmerschiefer, Granit. Auch frei von anderen Mineralien tritt der Quarz in mächtigen Ausscheidungen aus dem umgebenden Urgestein hervor, z. B. im Pfahl des bayrischen Waldes. Die schönsten Quarzkristalle bis zu 1 m Länge finden sich in Hohlräumen kristalliner Urgesteine am St. Gotthard oder auch solchen jüngerer vulkanischer Gesteine.

Farbloser Bergkristall, sowie die gefärbten Varietäten Rauchquarz (nelkenbraun), Amethyst (violett), Citrin (gelb) finden als Halbedelsteine, ersterer auch wegen seiner Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen in der Optik Verwendung. Die Ursache der Färbung des Amethystes ist bis jetzt noch nicht sicher erkannt; es ist möglich, daß sie auf einem geringen Mangan-gehalt beruht, da ein solcher bei den meisten Amethysten nachgewiesen worden ist. Ebenso wie beim Rauchquarz ist die Färbung nicht beständig, sondern verändert sich beim Erwärmen, bis bei  $400^\circ$  Entfärbung eintritt. Beim Erhitzen bis  $500^\circ$  färbt sich dann der Amethystkristall gelb und wird zum künstlichen Citrin. Unter dem Einfluß von Radiumstrahlen erscheint die violette Färbung wieder.

Tiegerauge ist ein in dünnen Lagen abwechselnd goldgelb und dunkelbraun seidenartig glänzender, feinfaseriger Quarz, Falkenauge ein mit zahllosen parallel gelagerten Krokydolithnadeln durchzogener und deshalb dunkelblau schimmernder Quarz.

Dichter Quarz, aus ineinander verwachsenen kleineren Kristallen bestehend, bildet Felsmassen, Quarzitfelsen und erscheint als Rosenquarz durch organische Beimengungen, vielleicht auch durch einen Titangehalt, rosenrot, als Prasem lauchgrün, als Avandurin mit zahlreichen kleinen, meist rotbraunen Glimmerschüppchen durchsetzt oder von vielen feinen Rissen, auf denen sich Eisenhydroxyd ausgeschieden hat, durchzogen.

Zu den kryptokristallinen Abarten gehören der helle Chalcedon, der durch Eisenverbindungen blaßrot bis blutrot gefärbte Karneol, der kastanienbraune Sarder, der infolge eines geringen Nickelgehaltes apfelgrüne Chrysopras, der Moosachat oder Mookastein, ein meist weißlichgrauer, stark durchscheinender Chalcedon, der zahlreiche zu Büscheln und Bündeln vereinigte Nadeln und Fasern einer dunkelgrünen Substanz enthält, die den Eindruck von eingeschlossenem Moos hervorrufen.

Der Achat ist ein Chalcedon, der aus vielen, verschieden gefärbten Lagen aufgebaut ist und meist als Ausfüllungsmaterial von Hohlräumen in Eruptivgesteinen, wie Melaphyren, Porphyren und Basalten, auftritt. Diese Hohlräume und demgemäß auch der sie mehr oder weniger vollkommen ausfüllende Achat besitzen oft kugelige bis mandelförmige Gestalt: Achatmandeln. Die meist lichten weißlichen, gelblichen, rötlichen, daneben auch bisweilen lebhaft braunen, gelben, roten Farben der einzelnen Lagen oder Schichten lassen sich durch Einlegen des Achats in Farbstofflösungen prächtig und abwechselungsvoll färben. Besonders der seit alters geschätzte Onyx, in dem weiße Lagen mit schwarzen wechseln, wird durch Einlegen in Sirup und spätere Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure nachgeahmt.



Außer zu Schmuckgegenständen wird der Achat, besonders in Idar und Oberstein im Fürstentum Birkenfeld, zu Reibschalen und Pistillen, Zapfenlagern für Kompass und dergleichen verarbeitet, wo es neben der Härte auf Zähigkeit des Materials ankommt.

Jaspis bildet intensiv gefärbte, derbe, vollkommen undurchsichtige, dichte Massen mit muscheligem Bruch. Er zeigt vorwiegend rote, braune, gelbe und grüne Farbentöne.

Plasma ist durch feinste Schüppchen von Grünerde dunkellauchgrün gefärbt. Heliotrop ist eine Abart des Plasmas, in der kleine rote Punkte oder Flecke aus Karneol hervortreten.

Der Feuerstein ist ein inniges Gemenge von Quarz mit wasserhaltiger Kieselsäure (Opal). Infolge des Wasserverlustes aus dem Opal nehmen die Knollen beim Liegen an der Luft eine weiße Verwitterungsrinde an. Der Feuerstein kommt hauptsächlich in der weißen Schreibkreide der oberen Kreideformation vor, und zwar in kugeligen und knolligen Konkretionen, die wahrscheinlich von den Skeletteilen der Kieselschwämme herrühren. Wegen seiner Härte und Festigkeit, sowie wegen der Eigenart, beim Zerschlagen in Stücke mit scharfkantigem Bruch zu zerfallen, war der Feuerstein viele Jahrtausende lang das geeignetste Material zur Herstellung von Beilen, Messern und Pfeil- bzw. Lanzenspitzen (Steinzeit). Mit diesen Waffen errang der Mensch in der Urzeit die Herrschaft über die Tierwelt, während ihn das aus Feuerstein und Eisenkies (Pyrit) geschlagene Feuer gegen die Kälte der langen eiszeitlichen Winter schützte. Noch im Anfang des vorigen Jahrhunderts erzeugte die Menschheit ganz allgemein den zündenden Funken durch Schlagen von Feuerstein an Stahl.

Unter Opal versteht man wasserhaltige Kieselsäure mit 3 bis 15 Proz. Wasser und der Härte 5,5 bis 6,5. Der edle Opal verdankt sein lebhaftes Farbenspiel der Interferenz des Lichtes an zahlreichen, winzigen, teils mit Luft, teils mit einer sekundären Opalsubstanz ausgefüllten Spalten und Rissen, die das Material regellos durchziehen und als Austrocknungsrisse bei dem Erstarren des Opals aus gallertartiger Kieselsäure zu deuten sind.

Der Feueropal zeigt dagegen eine ausgesprochene Körperfarbe von gelblichbraun bis braunrot.

Der Hydrophan ist ein äußerst poröser und infolgedessen im lufttrockenen Zustande fast undurchsichtiger trüber Opal, dessen Poren sich unter Wasser vollsaugen, wodurch der Stein durchscheinend wird.

Gemeiner Opal wird als Halbopal, Jaspopal, Milchopal, Holzopal, Kascholong, Kalmückenopal zu allerhand kleinen Gebrauchs- und Luxusgegenständen verarbeitet.

Kieselsinter mit 5 bis 13 Proz. Wasser bildet meist trübe undurchsichtige, bisweilen durchscheinende wachsglänzende Massen, die öfters als Überkrustung von Pflanzenteilen auftreten, öfters auch lockere zerreibliche Formen (Kieseluff). Wasser löst von 200° an unter Druck gehalten Kieselsäure auf, und solche Lösungen treten als heiße Quellen in den Geysers von Island sowie in den mächtigen Sprudeln von Neuseeland zutage, scheiden dort wasserhaltige Kieselsäure ab und bilden so die Kieselsinterablagerungen. Große Massen von Kieselsinter finden sich zusammen mit Opalarten im Yellowstone National Park im nordamerikanischen Staate Wyoming.

Infolge der raschen Abkühlung und wohl auch wegen des niederen äußeren Druckes erscheint die Kieselsäure in den Sintern niemals kristallin, sondern stets amorph.



Zur Bildung von Quarzkristallen führt indessen, wie besonders die Versuche von Bruhns gezeigt haben, längeres Erhitzen von Kieselerte in schwach alkalischem Wasser auf 200 bis 300°, und es ist wahrscheinlich, daß die Quarzkristalle der Natur auf diese Weise entstanden sind. Dafür sprechen auch die oft zahlreichen Einschlüsse von Wasser in den Kristallen. Daß hoher Druck bei der Kristallisation herrschte, kann man weiterhin daraus entnehmen, daß manche Einschlüsse aus flüssiger Kohlensäure bestehen.

Kieselgur, auch Infusorienerde genannt, ist gleichfalls amorphe Kieselerte mit 3 bis 12 Proz. Wasser, die aber aus den Kieselpanzern von Diatomeen besteht und deshalb organische Struktur zeigt. Sie stammt aus den zum Teil sehr mächtigen tertiären, diluvialen und alluvialen Ablagerungen, die häufig in Verbindung stehen mit Torf- und Moorbildungen. Die wichtigsten Lagerstätten sind diejenigen der Lüneburger Heide, wo ein solches Kieselgurbecken von 3 km Länge und 1 km Breite neben vielen ähnlich großen Fundstellen vorliegt. Häufig enthält sie so große Mengen Diatomeenfett, daß die Roherde einmal entzündet von selbst weiterbrennt. Dieses Fettgehalts wegen ist die Infusorienerde in teuren Zeiten des Mittelalters, so namentlich während des Dreißigjährigen Krieges, als Nahrungsmittel, nämlich als teilweiser Ersatz für Mehl beim Brotbacken, verwendet worden.

Von besonderer Bedeutung ist ihre Aufnahmefähigkeit für Flüssigkeiten, ihre Leichtigkeit und hohe Porosität. Sie absorbiert ungefähr das Fünffache ihres Eigengewichts an Flüssigkeiten, wie Brom (Bromum solidificatum), Nitroglycerin (Gurdynamit), wobei sich die hohlen Diatomeenpanzer mit der Flüssigkeit anfüllen. Im lufthaltigen Zustande bieten diese Gehäuse vorzüglichen Schutz gegen Wärmeströmungen sowie gegen Schallschwingungen. Die Kieselgur wird deshalb vielfach zur Umkleidung von Dampfzöhrn, zum Ausfüllen der Zwischenwände feuersicherer Geldschränke, als schalldämpfende Fußbodeneinlage und dergleichen mehr gebraucht. Ferner dient sie als Verpackungsmaterial für Säureballons sowie als Filtriermaterial. Meist verwendet man die durch Glöhen (Calcinieren) von den organischen Beimengungen befreite Kieselgur, die infolge eines Gehalts an Eisenoxyd öfters eine rötliche Farbe zeigt.

Verwandt ist der Tripel oder Polierschiefer vom Tripelberg in Böhmen. Er dient zum Polieren von Metallen, Stein und ähnlichen Materialien.

In höheren Pflanzen, namentlich den Halmen der Gräser und Körnerpflanzen, im Schilfrohr und -blatt, im Bambusrohr, im spanischen Rohr, wie auch in den niederen stehenden Schachtelhalmen, findet sich Kieselerte als Festigungsmittel, desgleichen als esterartige Verbindung in den Vogelfedern. So enthält z. B. die Asche aus den Fahnen der großen Schwungfedern von Ringeltauben bis zu 77 Proz.  $\text{SiO}_2$ .

### Quarzgut, geschmolzenes Siliciumdioxid.

Erhitzt man Quarz im Knallgasgebläse oder im elektrischen Ofen, so erweicht er bei 1600° und wird bei 1780° vollkommen flüssig. So werden von Heräus in Hanau und von Siebert & Kühn in Kassel aller-



hand Geräte, wie Schalen, Tiegel, Destillierkolben, Reagierzylinder dargestellt, die gegen Säuren, mit Ausnahme von hocherhitzter Phosphorsäure und Borsäure, außerordentlich beständig sind und zudem jäh Temperaturwechsel vertragen, ohne zu springen. Diese Eigentümlichkeit beruht auf der im Vergleich zu Glas oder Porzellan äußerst geringen Ausdehnungsfähigkeit der glasigen Kieselerde bei Temperatursteigerung, indem diese nur den 18. Teil des linearen Ausdehnungskoeffizienten von weichem Glas beträgt. Infolgedessen sind auch bei sehr jähren Temperaturänderungen die inneren Spannungen zu schwach, um das Gefüge sprengen zu können. Man kann einen solchen Tiegel rotglühend in Wasser tauchen oder mit Wasser gefüllt direkt über eine Gebläseflamme halten, ohne daß er springt. Wegen der hohen Durchlässigkeit für ultraviolette Lichtstrahlen dienen Röhren aus Kieselglas für die Umhüllungen des Quecksilberlichtbogens in der Quecksilberlampe von Heraeus.

Weil das Klarschmelzen des Quarzes und das darauffolgende Blasen die Herstellungskosten erhöht, begnügt man sich häufig mit einer nur teilweisen Schmelzung, Frittung, der zu formenden Masse. Diese unter dem Namen Quarzglas gehenden Gegenstände sind nicht durchsichtig, sondern nur durchscheinend mit weißen, schön seidenartig glänzenden, faserigen Teilen.

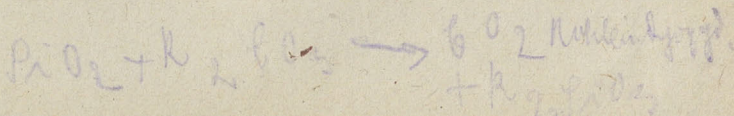
Die Bezeichnungen Quarzglas bzw. Quarzglas sind nicht streng wissenschaftlich, weil der Quarz beim Schmelzen seine kristallographisch wohldefinierte Struktur verliert und beim Erkalten nicht wieder annimmt, was man an dem Mangel an Doppelbrechung leicht erkennt.

Aus Schmelzflüssen kann ganz allgemein das Siliciumdioxyd nur in Gestalt von Tridymit oder Cristobalit kristallisieren, während Quarz aus wässerigen Magmen entsteht.

**Chemisches Verhalten des Siliciumdioxys.** Im Gegensatz zum einfach molekularen Kohlendioxyd ist das Siliciumdioxyd ein hochmolekulares Gebilde. Wenn wir trotzdem die Formel  $\text{SiO}_2$  schreiben, so soll diese nicht eigentlich das Molekulargewicht, sondern nur die stöchiometrische Zusammensetzung ausdrücken. Entsprechend dem jedenfalls sehr komplizierten Aufbau ist das Kieseldioxyd zum Unterschied von Kohlendioxyd sehr schwer schmelzbar, kaum flüchtig und gegen chemische Agenzien sehr träge.

Von Säuren löst nur die Flußsäure bei gewöhnlicher Temperatur zu  $\text{SiF}_6\text{H}_2$ . Metaphosphorsäure verbindet sich zu Kieselphosphat,  $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ , erst oberhalb  $400^\circ$ . Alkalische Laugen lösen die kristallisierte Kieselsäure auch beim Kochen nur äußerst langsam, wogegen die amorphe Kieselsäure bei Wasserbadtemperatur ziemlich schnell gelöst wird, wobei salzähnliche Verbindungen: Alkalisilikate, entstehen können.

Die Silikate sind Verbindungen des Siliciumdioxys mit basischen Oxyden, wobei jenes die Rolle eines Säureanhydrids spielt. Als zum Teil sehr wesentliche Bestandteile unserer Erdrinde, wie Feldspat,  $\text{Si}_3\text{O}_8\text{Al}(\text{K}, \text{Na})$  (Orthoklas) und  $\text{Si}_3\text{O}_8\text{AlNa} \cdot \text{Si}_2\text{O}_8\text{Al}_2\text{Ca}$  (Oligoklas), Glimmer,  $(\text{SiO}_4)_3(\text{Al}, \text{Fe})_2(\text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{K}, \text{H})_2$  (Biotit) bzw.  $(\text{SiO}_4)_3\text{Al}_3(\text{K}, \text{Na})\text{H}_2$





(Muskovit), Augit, die ähnlich zusammengesetzte Hornblende, Olivin,  $\text{SiO}_4(\text{Mg}, \text{Fe})_2$ , Granat,  $(\text{SiO}_4)_3(\text{Al}, \text{Fe})_2(\text{CaFe})_3$ , finden die Silikate ausführliche Behandlung in der Mineralogie.

Durch Schmelzen von Siliciumdioxyd mit Soda oder Pottasche entstehen die Wassergläser, z. B.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ , die, ebenso wie Glas und Porzellan, bei den betreffenden basenbildenden Metallen besonders besprochen werden sollen.

Erhitzt man Wasserglas längere Zeit unter Druck mit dem fünf- bis zehnfachen Gewicht Wasser, so entstehen dickflüssige Lösungen, die keine bestimmten Salze enthalten, weil das Wasser das ursprüngliche Salz weitgehend gespalten, hydrolysiert hat. Man kann annehmen, daß in diesen Lösungen sehr wasserreiche Kieselsäure von der Lauge in einer Art von Scheinlösung, kolloiden Lösung, gehalten wird, indem diese wässerigen Gebilde durch Adsorption von Hydroxylionen die Fähigkeit erlangen, trotz ihrer hochmolekularen Beschaffenheit sich im Wasser zu verteilen. Näheres über kolloide Lösungen siehe bei Silber und Gold.

Die Wasserglaslösungen stellen einen mineralischen Leim vor und finden zum Kitten von Glas oder Porzellanbruchstücken, zum Haltbarmachen von Eiern sowie namentlich als Seifenersatz ausgedehnte Verwendung. Das Alkali verseift die den Schmutz verklebenden fettigen Stoffe, das Kieselkolloid bettet die so erweichten Teile ein und nimmt sie von der Oberfläche fort. In der Stereochromie dient die Wasserglaslösung wegen des aus ihr sich absetzenden Kieselhäutchens zum Befestigen der Farben auf Stein oder Mauerwerk.

### Wasserhaltiges Siliciumdioxyd.

Setzt man zur Wasserglaslösung eine verdünnte Säure oder leitet man Kohlendioxyd ein, so wird das Alkali gebunden und das Kieselkolloid geht aus der Lösung (Sol) in das durchscheinend gallertartige Gel über. Dieses stellt niemals ein bestimmtes chemisches Individuum vor, weshalb auch bestimmte Formeln, wie  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , nicht statthaft sind, sondern enthält zunächst mehr als 95 Proz. Wasser adsorbiert, das beim Trocknen ganz allmählich ohne sprungweise Änderung des Dampfdruckes austritt. Nach wiederholtem Abdampfen auf dem Wasserbad hinterbleibt ein weißes sandiges abfiltrierbares Pulver von immer noch wasserhaltiger Kieselerde, das sich beim Kochen mit Alkalien, auch schon mit Soda-lösung, auflöst.

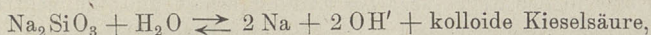
Mit anderen Salzen, wie z. B. denen der Schwermetalle, gibt die Wasserglaslösung gemischte Fällungen von Kieselgel und den meist gleichfalls gelatinösen Metallhydroxyden, indem das Alkali der Wasserglaslösung durch die Säure des betreffenden Salzes neutralisiert wird.

Derartige gemischte Ausscheidungen nehmen wunderliche Gestalten an, wenn man in einem Glaszylinder zu 10- bis 15proz. Wasserglaslösung Kriställchen von Kupfer-, Eisen-, Nickel-, Kobalt- und Zinkvitriol bringt. Diese fallen zunächst zu Boden, dann wachsen aus ihnen schlauch- bis haarförmige, öfters gabelig verästelte Austreibungen hervor, die sich immer weiter nach oben



ausdehnen und einer unterseeischen Vegetation oft täuschend ähnlich sehen. Der dieses Wachstum treibende Vorgang ist folgender: Zunächst bildet sich, wie sonst bei der eben besprochenen Fällung, um den Kristall herum eine Zelle aus Kiesel- und Metallhydroxydgel. Die hierin eingeschlossene Sulfatlösung zieht durch die Zellwand Wasser an, kann aber selbst durch das Gel nur in beschränktem Maße nach außen diffundieren. Infolgedessen wächst der Druck innerhalb der Zelle und die Wände werden ausgedehnt. Daß diese Ausdehnung vorzugsweise in einer Richtung nach oben hin erfolgt, hat seinen Grund in der Ansammlung einer Luftkohensäureblase (die Wasserglaslösung enthält stets Alkalicarbonat) im oberen Ende der Zelle. Indem diese Blase nach oben strebt, zieht sie die Zellwand schlauchartig empor. Hierzu kommt noch, daß infolge der immerhin merklichen Diffusion des Alkalisulfats durch die Zellwand die umgebende Flüssigkeit unten konzentrierter wird als oben. Der Unterschied des osmotischen Druckes innerhalb der Zelle gegen den äußeren ist demnach die treibende Kraft dieses pflanzenähnlichen Wachstums.

Da die Hydrolyse der Salze der Kieselsäure selbst mit so starken Basen, wie die Alkalien es sind, schon bei mäßiger Verdünnung fast vollständig ist nach der Gleichung:

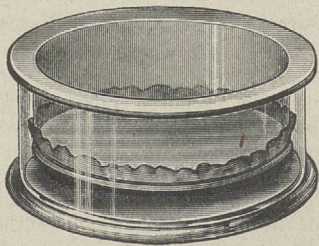


ohne daß sich mit Sicherheit Kieselionen, etwa  $\text{SiO}_3''$ , nachweisen lassen, kann man das wasserhaltige Kieseldioxyd im neuen, strengeren Sinne des Wortes nicht als eine Säure bezeichnen. Im allgemeineren Sinne mag die alte Bezeichnung „Kieselsäure“ dennoch beibehalten werden, weil die früher maßgebende Definition für den Begriff einer Säure: Säuren sind solche Stoffe, die mit basischen Oxyden Salze bilden — auch hier zutrifft, indem beim Eindampfen oder im Schmelzfluß Salze, nämlich die Silikate, entstehen. W. Pukall hat eine größere Anzahl Alkalisilikate durch Erhitzen der

Schmelzen mit wenig Wasser unter Druck kristallisiert erhalten, und R. Schwarz wies nach, daß wasserhaltige Kieselerde von Ammoniakwasser unter teilweiser Silikatbildung aufgenommen wird.

Als Sol, d. h. in kolloider Lösung, erhält man die Kieselsäure nach dem Vorgange von Graham durch Einlaufenlassen einer Wasserglaslösung in überschüssige verdünnte Salzsäure und Dialysieren der klaren Flüssigkeit. Als Dialysator (Fig. 87) dient ein Glas- oder Porzellangefäß, dessen Boden von einer halbdurchlässigen Wand gebildet wird. Hierfür eignet sich eine tierische Blase (Schweinsblase) oder auch Pergamentpapier. Diese Stoffe quellen in Wasser stark auf und lassen die Wassermoleküle wie auch einfachere Salz-moleküle, insbesondere deren Ionen, durchtreten, sind aber für gröber molekulare Gebilde (wie alle Kolloide) undurchlässig. Bringt man nun den mit der Salzsäurekieselkolloidlösung gefüllten Dialysator in ein weiteres

Fig. 87.



Dialysator nach Graham.



Gefäß mit Wasser, so treten Salzsäure und Kochsalz durch die Wand in das umgebende Wasser, und wenn man dieses wiederholt erneuert, bleibt schließlich eine nahezu reine kolloide Kieselsäurelösung im Dialysator zurück.

Noch einfacher füllt man die zu dialysierende Flüssigkeit in einen Pergamentschlauch und hängt diesen in fließendes Wasser.

Um den Vorgang der Dialyse zu beschleunigen, läßt H. Thoms die innere und die äußere Flüssigkeit an der Membran vorübergleiten, indem er diese zwischen zwei aufeinander gepaßten tubulierten kuppelförmigen Exsikkatorendeckeln ausspannt, die so gebildeten beiden Kammern nur je halb mit der zu dialysierenden Flüssigkeit bzw. dem Wasser füllt und das Ganze um eine parallel zum Durchmesser liegende Achse langsam rotieren läßt.

Nach Jordis läßt sich aber niemals ganz reine Kieselsäure gelöst erhalten; denn wenn alle ionenbildenden Beimengungen entfernt sind, koaguliert die Lösung zum durchsichtigen, allmählich trübe weißen Gel. Wahrscheinlich verdankt die kolloide Kieselsäure die Fähigkeit, sich im Wasser zu verteilen, der Adsorption von Elektrolyten, wodurch das Kolloid eine in der Regel negative Ladung erhält und im elektrischen Feld nach der Anode wandert. Die Gele der Kieselsäure können durch Salzsäure wie auch durch geringe Mengen von Alkali langsam wieder in Hydrosol umgewandelt (peptisiert) werden, und zwar genügt 1 Tl. Natriumhydroxyd in 10 000 Tln. Wasser, um 200 Tle. Kieselsäure (in trockenem Zustande gerechnet) bei 100° in 60 Minuten zu verflüssigen. Durch Dialyse läßt sich dieses Alkali größtenteils wieder entfernen.

Daß die wasserhaltige Kieselsäure keine bestimmten Verbindungen mit Wasser, keine eigentlichen Hydrate bildet, das Wasser also nicht chemisch gebunden, sondern nur absorbiert enthält, hat van Bemmelen bewiesen. Sowohl künstliches Kieselsäuregel als auch die in der Natur vorkommende wasserhaltige Kieselsäure zeigen unter dem Mikroskop eine waben- und zellenförmige Struktur, besonders deutlich in gewissen Stadien des Austrocknens. Das in den Zellenhöhlräumen enthaltene Wasser ist schwach, das in der Zellensubstanz enthaltene aber stärker gebunden, weshalb das erstere auch schon bei relativ höherer Konzentration von Wasserdampf der Umgebung abgegeben werden kann als das zweite. Wird ein Gel entwässert, so tritt der Umschlagpunkt ein, sobald an Stelle des aus den Zellenhöhlräumen verdampfenden Wassers Luft getreten ist. Dies macht sich an einer weißen Trübung des Gels kenntlich. Gibt man dann Wasser zu, so entweicht die Luft wieder; aber wenn man das Gel höheren Dampfdrücken aussetzt, so wird nicht dieselbe Menge Wasser wieder aufgenommen, die bei der Entwässerung diesem Dampfdruck entsprach, vielmehr bleibt das Gel gegenüber seinem früheren Wassergehalt bei einem bestimmten Dampfdruck stets im Rückstand; es tritt die Erscheinung der Hysteresis auf, das Absorptionsvermögen hat abgenommen infolge der Schrumpfung der Zellwände. Durch die oben angegebene Wirkung verdünntester Alkalilösungen wird aber diese Einschrumpfung der Zellwände allmählich wieder behoben, die Quellung schreitet fort, bis schließlich so viel Wasser aufgenommen ist, daß der Unterschied des wasserhaltigen Gebildes gegen das umgebende Wasser nur sehr gering ist. Dann verschwindet der Oberflächenunterschied, die Oberflächenabgrenzung gegenüber dem Wasser tritt ganz zurück und der Stoff verteilt sich, mischt sich mit dem Wasser.

In derselben Weise haben wir uns den Übergang vom Sol zum Gel bzw. vom Gel zum Sol auch bei anderen Kolloiden vorzustellen, und es fragt



sich nur noch, ob diese Fähigkeit, Kolloide zu bilden, mit der chemischen Natur der Grundsubstanz zusammenhängt und wie wir uns die Beteiligung des Siliciumdioxys näher vorzustellen haben.

Es wurde gleich anfangs beim Siliciumdioxid mitgeteilt, daß dieses im Gegensatz zum Kohlendioxid nicht einfache Moleküle bildet, sondern nur als hochpolymeres Gebilde  $(\text{SiO}_2)_n$  beständig ist. Die neuere Strukturermorschung des Quarzes mit Hilfe der von Laueschen Röntgenstrahlenbilder beweist die Richtigkeit dieser Annahme.

Wie nun die Einzelteile des polymeren Siliciumdioxys, die wir mit dem Ausdruck Monosiliciumdioxid benennen wollen, sich mit großer Kraft zum Polysiliciumdioxid aneinanderlagern, so können sie dies auch gegenüber den Wassermolekülen, weil in beiden Fällen der Sauerstoff die Verkettung bewirkt. Bei der Entstehung von Kieselöl oder Kieselgel sind für diese Wasseranlagerung die Bedingungen gegeben, indem aus den verhältnismäßig einfachen Molekülen des Wasserglases oder aus dem sicher einfach molekularen Siliciumchlorid,  $\text{SiCl}_4$ , bei der Hydrolyse die Wassermoleküle in großer Menge sich dem zuerst auftretenden Monosiliciumdioxid bieten und dessen Polymerisation zu Polysiliciumdioxid wehren. Verdunstet das Wasser, so rücken die Teilchen des Monosiliciumdioxys näher aneinander und bilden endlich über die verschiedenen Opalarten hinweg den Quarz. Da in diesem der Zusammenhalt sehr fest ist, findet eine rückläufige Vereinigung mit dem Wasser nicht ohne weiteres statt, sondern es bedarf hierzu der Wirkung von verdünnten Alkalilösungen oder der zersetzenden Kraft höherer Temperaturen von  $200^\circ$  und mehr.

Praktische Bedeutung hat die gelatinöse Kieselsäure als Boden für Bakterienkulturen, sowie insbesondere als Träger der Elektrolytflüssigkeit in den sogenannten Trockenelementen.

Siliciumdisulfid,  $\text{SiS}_2$ , wird durch Zusammenschmelzen von amorphem Silicium mit der dreifachen Menge Schwefel im hessischen Tiegel bei Rotglut erhalten. Zur Reinigung sublimiert man das Rohprodukt bei vermindertem Druck: farblose seidenglänzende Nadeln, die sich an feuchter Luft in Kieselsäure und Schwefelwasserstoff zersetzen. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft langsam zu  $\text{SiO}_2$  und  $\text{SO}_2$ .

Siliciumnitride entstehen beim Erhitzen von Silicium in Stickstoff auf Weißglut, besonders in Gegenwart von Kohle oder Cyangas, wobei zuerst ein kohlenstoffhaltiges Produkt,  $\text{Si}_3\text{C}_2\text{N}$ , entsteht, das dann allmählich in ein weißes Nitrid, vermutlich  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , übergeht. Wasser spaltet dieses Nitrid langsam in Kieselsäure und Ammoniak.

Siliciumamid,  $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ , und Siliciumimid,  $\text{Si}(\text{NH})_2$ , wurden von Vigouroux aus Siliciumchlorid und trockenem Ammoniak dargestellt. Bei  $900^\circ$  entsteht daraus Silicam,  $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_2$ .

Siliciumstickstoffhydrid,  $\text{Si}(\text{N})\text{H}$ , erhielten O. Ruff und Geisel aus Siliciumchloroform und Ammoniak. Wird durch Wasser unter Wasserstoffentwicklung in Ammoniak und Kieselsäure zersetzt.

### Siliciumtetrachlorid, $\text{SiCl}_4$ ,

Siedepunkt  $+56,9^\circ$  und Schmelzpunkt  $-89^\circ$ , spezifisches Gewicht 1,52 bei  $0^\circ$ .

Zur Darstellung glühte man früher ein Gemenge von Kieselerde mit Kohle im Chlorstrom, wobei die vereinte Wirkung von Kohle und Chlor die Zersetzung des Siliciumdioxys schon bei Rotglut erreichen läßt. Gegenwärtig geht man vom freien Silicium oder nach G. Martin vom technischen 50proz. Ferrosilicium aus. Dieses liefert im Chlorstrom bei 180 bis  $200^\circ$  aus 50 kg eine Ausbeute an  $\text{SiCl}_4$  von 54 kg,



an  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  von 3 kg, an  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  von 200 g. Da die Ausbeute an  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  bei tieferen Temperaturen größer ist als bei höheren, und das  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  bei den angegebenen Temperaturen nicht aus Silicium und  $\text{SiCl}_4$  entsteht, ist anzunehmen, daß im Silicium und in den Siliciden Komplexe von Siliciumatomen vorliegen, welche bei der Chlorierung schrittweise abgebaut werden.

Vom Siliciumtetrachlorid, Siedep.  $56,9^\circ$ , wiegt 1 Liter Dampf bei  $0^\circ$  und 760 mm Druck 7,7154 g. Da 1 Liter Wasserstoff unter denselben Bedingungen 0,089 947 g wiegt, ist der Dampf des Siliciumchlorids  $7,7154:0,089 = 85,7$  mal so schwer wie das gleiche Volumen Wasserstoff.

Nun ist nach Avogadro im gleichen Volumen aller Gase und Dämpfe, sofern diese sich nicht zu nahe am Verflüssigungspunkte befinden, dieselbe Anzahl von Gasteilchen, Gasmolekülen vorhanden. Die Zahl 85,7 sagt demgemäß aus, daß ein Gasmolekül Siliciumchlorid 85,7 mal so schwer ist wie ein Gasmolekül Wasserstoff. Weil dieses aus 2 At. besteht ( $\text{H}_2$ ) und wir das Atomgewicht des Wasserstoffs zu 1,008 nehmen, ist das Molekulargewicht des Wasserstoffs abgerundet gleich 2 und dasjenige des Siliciumchlorids  $= 2 \times 85,7 = 171,4$ .

Aus der Analyse des Chlorids finden wir, daß auf 1 g Atom Chlor, nämlich auf 35,5 g Chlor, die im Chlorwasserstoff bekanntlich 1,008 g Wasserstoff binden können, 7,075 g Silicium gebunden sind; dies ist also das Äquivalentgewicht von Silicium.

Vergleichen wir nun die Summe von  $35,5 + 7,075 = 42,575$  mit dem oben ermittelten Molekulargewicht 171,4, so finden wir, daß dieses recht genau viermal so groß ist. Es sind demnach im Siliciumchloridmolekül nicht 35,5 Tle. Chlor (einem Atom Chlor entsprechend) auf 7,075 Silicium gebunden, sondern  $4 \times 35,5$  Tle. Chlor (entsprechend 4 At. Chlor) auf  $4 \times 7,075 = 28,3$  Tle. Silicium gebunden. Diese Menge Silicium läßt sich nun erfahrungsgemäß nicht mehr weiter teilen; denn auch bei erhöhter Temperatur liefert dieses Siliciumchlorid keine einfacheren Moleküle; das Molekulargewicht von rund  $= 171$  bleibt trotz erhöhter Temperatur und damit gebotener Dissoziationsmöglichkeit erhalten. Da 4 At. Chlor im Siliciumchloridmolekül vorhanden sind, kann die Unteilbarkeit des Moleküls nicht vom Chlor herrühren, sondern nur von der Unteilbarkeit der Menge  $= 28,3$  Silicium. Dieses unteilbare Quantum ist demgemäß das Atomgewicht des Siliciums und die Formel für das Chlorid ist  $\text{Si}\equiv\text{Cl}_4$  mit vierwertigem Silicium.

Für Kieselsäure läßt sich das Molekulargewicht und auch die Formel nicht direkt ermitteln, aber wir können vom Siliciumchlorid einen Schluß auf das Siliciumdioxyd ziehen, indem wir die Umsetzung mit Wasser berücksichtigen. Diese verläuft nach schließlichem Eindampfen und Glühen gemäß der Gleichung:



worin sowohl die Menge des verbrauchten Siliciumchlorids und Wassers, als auch die Menge des entstandenen Chlorwasserstoffs direkt bestimmbar



sind. Da erwiesenermaßen bei diesem Umsatz ohne Wasserstoff- oder Sauerstoff- bzw. Chlorentwicklung aus  $2\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen  $4\text{HCl}$  entstehen, müssen die zwei Sauerstoffatome aus den  $2\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen am Silicium gebunden worden sein, und für das anfangs fragliche Kieseloxyd folgt die Formel  $\text{SiO}_2$ , wobei aber nicht dessen Molekulargewicht, sondern nur seine Zusammensetzung wirklich bestimmt wurde (s. weiter oben bei Quarz).

Diese Einwirkung von Siliciumtetrachlorid auf Wasser ist sehr heftig und führt bei äußerer Kühlung zunächst zu gallertartiger Kieselsäure. Läßt man aber das Wasser als Dampf bei heller Rotglut zutreten, so entsteht kristallisiertes Siliciumdioxyd, das sich mit etwa anwesenden Oxyden zu gut kristallisierten Silikaten vereinigt.

Chemische Eigenschaften von Siliciumtetrachlorid. Außer der eben erwähnten Fähigkeit, sich energisch mit Wasser umzusetzen, wirkt das Siliciumchlorid auch auf andere Sauerstoffverbindungen ein. So wird Essigsäure in Acetylchlorid, Nitrit in Nitrosylchlorid,  $\text{SO}_3$  in Pyrosulfurylchlorid,  $\text{P}_2\text{O}_5$  in  $\text{POCl}_3$  übergeführt.

Mit Schwefelwasserstoff entstehen  $\text{SiCl}_2\text{S}$ ,  $\text{SiCl}_3\text{SH}$ , mit Ammoniak die vorerwähnten Amide und Imide.

Alkalimetalle wirken bei gewöhnlicher Temperatur und auch bei  $200^\circ$  nicht ein. Bei Rotglut erfolgt heftige Reaktion, wobei amorphes Silicium entsteht.

Das Disiliciumhexachlorid,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ , s. weiter oben, zerfällt zwischen  $350^\circ$  und  $1000^\circ$  nahezu vollständig in Silicium und Siliciumtetrachlorid. Mit Wasser entsteht die sogenannte Silicooxalsäure,  $\text{Si}_2\text{O}_4\text{H}_2$ , die aber keine Salze liefert, sondern in wässrigen Alkalilösungen unter Wasserstoffentwicklung in Kieselsäure übergeht. Auch beim Erhitzen des vakuumtrockenen Pulvers erfolgt diese Spaltung unter Funkensprühen und Verpuffung. Noch empfindlicher ist die aus dem Trisiliciumoktochlorid,  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ , und Wasserdampf in der Kälte entstehende Silicomesoxalsäure,  $\text{Si}_3\text{O}_6\text{H}_4$ , die schon bei Berührung mit einem feuchten Tuch unter Funkensprühen im selben Sinne zerfällt.

Dieses Verhalten zeigt deutlich, daß die für den Kohlenstoff so charakteristische Fähigkeit, kettenförmige Gebilde, in denen eine fast unbegrenzte Zahl von Kohlenstoffatomen aneinander gebunden ist, zu geben, beim Silicium nur zwangsweise und nur in sehr beschränktem Maße sich äußert (s. auch weiter unten bei Siliciumwasserstoff).

Das Siliciumchloroform,  $\text{SiHCl}_3$ , vom Siedep.  $33^\circ$  und dem Schmelzp.  $-134^\circ$ , wird dargestellt durch Erhitzen von Silicium in trockenem Chlorwasserstoffstrom bei Temperaturen unterhalb der Glühhitze. Am besten eignet sich hierfür das nach Gattermann aus Magnesium und Siliciumdioxyd erhaltene Produkt, wenn man mittels Salzsäure das Magnesiumoxyd entfernt hat.

Auch durch Überleiten von Salzsäuregas über Ferrosilicium oder über Kupfersilicid entsteht das Siliciumchloroform, und zwar bis zu 80 Proz. neben dem Tetrachlorid.

Bei starker Glut spaltet sich das Siliciumchloroform nach der Wechselgleichung:  $4\text{SiHCl}_3 \rightleftharpoons 3\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 + \text{Si}$ , verbrennt an der Luft schon nach Berührung mit einem heißen Glasstab mit grünlicher Flamme zu  $\text{SiO}_2$  und  $\text{HCl}$  neben  $\text{Cl}_2$ , raucht an feuchter Luft stark und bildet mit eiskaltem



Wasser das Silicoameisensäureanhydrid,  $\text{Si}_2\text{O}_3\text{H}_2$ , einen weißen, voluminösen Körper, der oberhalb  $300^\circ$  in Siliciumdioxid, Wasser, braunes Silicium und Siliciumwasserstoff zerfällt. An der Luft erhitzt, verglimmt es mit phosphoreszierendem Licht, im Sauerstoffstrom verbrennt es mit glänzender Lichterscheinung. Wässrige Laugen entwickeln Wasserstoff. Mit absolutem Alkohol gibt das Siliciumchloroform einen Ester:  $\text{SiH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ .

Gegen Metalle, selbst gegen Natrium, ist das Siliciumchloroform auffallend beständig.

### Siliciumfluorid, $\text{SiF}_4$ ,

vom Sublimationspunkt  $-90^\circ$  bei 760 mm Druck, vom Siedepunkt  $-75^\circ$  bei 941 mm Druck und dem Schmelzpunkt  $-77^\circ$  bei 2 Atmosphären Druck.

Zur Darstellung erhitzt man Quarzpulver mit Fluorcalcium und Schwefelsäure:  $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ist hierbei Quarzpulver im Überschuß vorhanden, so entsteht quantitativ  $\text{SiF}_4$ , dessen Menge man aus der über Quecksilber im Fluorometer abgelesenen Volumenzunahme des Gases erfährt. Hieraus schließt man dann auf die Menge des vorhanden gewesenen Fluors zurück: Fluorbestimmung in Mineralien, Knochen, Zahnschmelz.

Sehr reines  $\text{SiF}_4$  wird aus Baryumsiliciumfluorid durch Erhitzen erhalten.

Zur Trennung von Fluorwasserstoff leitet man das Gas durch eine auf Rotglut erhitzte, mit Glaswolle gefüllte Röhre, verflüssigt den Rest der Flußsäure bei  $-60^\circ$  und läßt das Fluorid durch Kühlung mit flüssiger Luft erstarren. Glas wird nicht angegriffen, gebrannter Kalk absorbiert es unter Feuererscheinung, wobei ein Gemenge von Kieselsäure und Fluorcalcium entsteht. Wahrscheinlich sind die Flußspatlager auf diesem Wege gebildet worden. Natrium und Kalium verbrennen leicht in dem Gase zu Fluoriden unter Abscheidung von amorphem Silicium.

Mit Wasser entsteht unter Wärmeentwicklung gallertige Kieselsäure und Flußsäure, die sich aber dann mit dem Fluorid zu Kieselflußsäure verbindet:  $3\text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 2\text{SiF}_6\text{H}_2$ .

Da Siliciumfluorid bei metallurgischen Prozessen, sofern Flußspat oder Kryolith Verwendung finden, vielfach entsteht, ist dieser Vorgang zugleich die technische Darstellungsweise von Kieselflußsäure.

Große Mengen der Säure werden auch bei der Zersetzung von Apatit (Fluorocalciumphosphat) in den Superphosphatfabriken gewonnen, desgleichen bei der Herstellung gewisser Gläser infolge eines Zusatzes von Apatit oder von Kryolith.

### Kieselflußsäure.

Die Siliciumfluorwasserstoffsäure, Kieselflußsäure,  $\text{SiF}_6\text{H}_2$ , entsteht immer bei der Einwirkung wässriger Flußsäure auf Kieselsäure, während Silikate die entsprechenden Salze der Kieselflußsäure geben.

Die wasserfreie Verbindung ist nicht bekannt; beim Verdampfen tritt jedenfalls sehr weitgehender Zerfall in  $\text{SiF}_4$  und  $\text{H}_2\text{F}_2$  ein (E. Baur).



Die wässerige Lösung enthält keine merklichen Mengen freier Flußsäure, und die Auflösung von Kieselsäure erfolgt quantitativ nach der Gleichung:  $\text{SiO}_2 + 6 \text{HF} = \text{SiF}_6\text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Aus verdünnten Lösungen entstehen beim Eindampfen konzentrierte, doch geht von etwa 13,3 Proz. an mehr Siliciumfluorid als Flußsäure flüchtig, so daß sich die zurückbleibende Lösung an Flußsäure anreichert und deshalb Glas ätzt. Verdünnte wässerige Lösungen können bei gewöhnlicher Temperatur in Glasgefäßen aufbewahrt werden, erst nach langer Zeit wird etwas Alkali und Kalk gelöst.

Nach ihrem elektrischen Leitvermögen ist die Kieselflußsäure eine starke Säure; von den Salzen sind das Cäsium-, Rubidium-, Kalium-, Natrium- und Baryumsalz schwer löslich, weshalb man vielfach die Kieselflußsäure dazu gebraucht, um z. B. Überchlorsäure oder Wasserstoffperoxyd aus dem Kaliumperchlorat bzw. dem Baryumperoxyd frei zu machen. Sehr leicht werden die Fluorsilikate durch Alkalien oder Alkalicarbonate, auch durch Ammoniak, zersetzt, wobei neben gallertiger Kieselsäure die Fluoride entstehen. Beim Glühen zerfallen die Fluorsilikate unter Verdampfung von Siliciumfluorid, beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure entweichen Siliciumfluorid und Flußsäure, während Sulfate hinterbleiben. Hierauf beruht die Überführung von Silikaten in Sulfate, zwecks Analyse.

Löslichkeit einiger Salze:  $\text{BaSiF}_6$ , 1 Tl. löst sich in 3802 Tln. kalten, in 3731 Tln. Wasser von  $17,5^\circ$ , in 1175 Tln. kochenden Wassers;  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ , 1 Tl. löst sich in 833 Tln. Wasser bei  $17,5^\circ$ , in 104 Tln. bei  $100^\circ$ ;  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , 1 Tl. löst sich in 153 Tln. Wasser bei  $17,5^\circ$ , in 40,66 Tln. bei  $100^\circ$ .

Die Kieselflußsäure, wie auch ihre Salze, wirkt schon in sehr geringen Mengen gärungshemmend und dient zum Konservieren von Dextrin, sowie unter dem Namen Montanin als Antiseptikum gegen Pilzwucherungen an Tapeten und Hölzern von Wohnräumen.

Siliciumfluoroform,  $\text{SiHF}_3$ , vom Siedep. —  $80^\circ$  und dem Schmelzp. —  $110^\circ$ , wurde von Ruff und Albert aus Siliciumchloroform und Zinn- oder Titanfluorid erhalten. Zerfällt beim Erhitzen in Wasserstoff, Siliciumfluorid und Silicium. Es ist brennbar und bildet mit Luft ein explosives Gemenge, das unter starker Detonation mit bläulicher Flamme zu  $\text{SiO}_2$  verbrennt. Wasser zersetzt in Kieselsäure, Flußsäure und Wasserstoff.

#### Verbindungen von Silicium mit Wasserstoff.

Auf die Beschreibung der Bromide und Jodide des Siliciums kann hier verzichtet werden, weil sie zur Charakteristik dieses Elementes wenig beitragen. Dagegen sind die Siliciumwasserstoffverbindungen, die neuerdings A. Stock genau untersucht hat, sehr interessant, weil sie bei formaler Analogie mit den Kohlewasserstoffen die Eigenart des Siliciums, die Bindung an Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zu erwirken, besonders augenfällig zeigen.

Brennt man nach Stock ein Gemisch von 1 Tl. Siliciumdioxyd (am besten mit einem Gehalt von 0,5 Proz. Alkali) mit 2 Tln. Magnesiumpulver in einem eisernen Tiegel, der außen mit Wasser gekühlt ist, durch Entzündung mit Magnesiumdraht ab, so entsteht unter heller Feuererscheinung intensiv blaues, kristallines Magnesiumsilicid. Wirft man dieses in verdünnte Salz-



säure, so wird ein Gemisch von Siliciumwasserstoffen entwickelt, die an der Luft sofort Feuer fangen und mit knatterndem Geräusch verbrennen.

Die Gleichung:  $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{HCl} = 2\text{MgCl}_2 + \text{SiH}_4$  drückt den Reaktionsverlauf nur sehr unvollkommen aus, da, wie erwähnt, nicht  $\text{SiH}_4$  allein, sondern ein Gemisch von Siliciumwasserstoffen mit freiem Wasserstoff entsteht und als Hauptprodukt die Silicooxalsäure als ungelöste weiße Substanz hinterbleibt.

Beim Zersetzen mit warmer Salzsäure betragen die Ausbeuten aus 84 g Magnesiumsilicid:

1,37 g  $\text{SiH}_4$ , von Stock Monosilan genannt;  
 1,03 g  $\text{Si}_2\text{H}_6$ , Disilan;  
 0,58 g  $\text{Si}_3\text{H}_8$ , Trisilan;  
 0,32 g  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ , Tetrasilan;  
 0,24 g  $\text{Si}_5\text{H}_{12} + \text{Si}_6\text{H}_{14}$ , Penta- und Hexasilan.

Die Ausbeuten sinken also mit steigendem Molekulargewicht der Verbindungen. Noch deutlicher kommt dies zum Ausdruck, wenn man der Berechnung nicht die Gewichte, sondern die Molekülzahlen zugrunde legt. Es entstehen dann auf

1	Mol $\text{SiH}_4$	0,15	Mol $\text{Si}_3\text{H}_8$
0,39	" $\text{Si}_2\text{H}_6$	0,06	" $\text{Si}_4\text{H}_{10}$

Trennung und Reinigung. Das bei der Einwirkung von Magnesiumsilicid auf warme Salzsäure entstehende Gemisch von Wasserstoff und Siliciumwasserstoffen („Rohgas“) wird mit flüssiger Luft abgekühlt. Hierbei kondensieren sich alle Siliciumwasserstoffe bis auf Spuren  $\text{SiH}_4$ , während der Wasserstoff entweicht. Das Kondensat wird alsdann der fraktionierten Destillation im Hochvakuum in einem allseitig geschlossenen Apparat unterworfen.

#### Einzelne Glieder.

**$\text{SiH}_4$ , Monosilan.** Darstellung. Das rohe Gemisch der Siliciumwasserstoffe wird im Hochvakuum auf  $-125^0$  erwärmt. Hierbei destilliert in wenigen Minuten reines  $\text{SiH}_4$  ab.

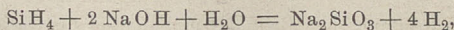
Ausbeute. Aus 100 g Magnesiumsilicid rund 1100 ccm = 1,6 g  $\text{SiH}_4$ .

Eigenschaften. Monosilan ist ein farbloses Gas von schwachem, charakteristisch dumpfem Geruch; in konzentriertem Zustande riecht es widerlich und erzeugt Kopfschmerzen. Bei Zimmertemperatur ist es sehr beständig, erst bei Rotglut zerfällt es in Silicium und Wasserstoff, ebenso bei längerer Einwirkung des elektrischen Funkens.

Kleine Mengen entzünden sich an der Luft meist nicht von selbst, größere Mengen, auch ganz reines  $\text{SiH}_4$ , dagegen häufig mit lautem Knall unter Abscheidung brauner Flocken.

Mit Wasser zersetzt sich Monosilan bei Zimmertemperatur langsam nach der Gleichung:  $\text{SiH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 4\text{H}_2$ . Es liefert dabei also das Vierfache seines ursprünglichen Volumens an reinem Wasserstoff.

Mit Laugen reagiert  $\text{SiH}_4$  nach der allgemeinen Gleichung:



und zwar um so schneller, je konzentrierter sie sind. Auch hierbei bildet es das Vierfache seines Volumens Wasserstoff. Mit trockenem Ätznatron entstehen nicht sofort Silikat und Wasserstoff, sondern zunächst Zwischenprodukte, die mit Wasser Wasserstoff entwickeln. Vielleicht liegen in diesem Salze von Unterkieselsäuren z. B.  $\text{H}_3\text{SiOH}$  vor, analog den Salzen der Unterborsäure,  $\text{H}_3\text{BOH}$ .

Mit trockenem Ammoniak, konzentrierter Schwefelsäure und organischen Flüssigkeiten reagiert  $\text{SiH}_4$  im allgemeinen nicht, ist in diesen auch fast unlöslich. Durch vorsichtige Einwirkung von Brom entstehen zunächst Monobromsilan,  $\text{SiH}_3\text{Br}$ , vom Siedep.  $+1,9^0$  und Dibrommonosilan,  $\text{SiH}_2\text{Br}_2$ , die



sich an der Luft sofort entzünden und mit wenig Wasser das ätherartige Disiloxan,  $\text{SiH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{SiH}_3$ , vom Siedep.  $-15^\circ$  bzw. das dem Formaldehyd entsprechende, sich schnell polymerisierende Oxomonosilan,  $\text{SiH}_2\text{O}$ , geben.

**$\text{Si}_2\text{H}_6$ , Disilan.** Dichte als Gas: 1 ccm ( $0^\circ$ , 760 mm) wiegt 2,85 mg. Dichte bei  $21^\circ = 31,7$ . Mol.-Gew. 63,8. Dichte als Flüssigkeit bei  $-25^\circ = 0,686$ . Schmelztp.  $-132,5^\circ$ . Siedep. bei 760 mm  $-15^\circ$ .

**Darstellung.** Das rohe Gemisch der Siliciumwasserstoffe wird im Hochvakuum zwei Stunden auf  $-120^\circ$  erwärmt, wobei ein Gemisch von  $\text{SiH}_4$  und  $\text{Si}_2\text{H}_6$  destilliert. Dann wird auf  $-105^\circ$  bis  $-100^\circ$  erwärmt. Hierbei destilliert reines  $\text{Si}_2\text{H}_6$  ab.

**Ausbeute.** Aus 100 g Magnesiumsilicid rund 400 ccm  $= 1,1$  g reines  $\text{Si}_2\text{H}_6$ .

**Eigenschaften.** Disilan ist ein farbloses Gas von widerlichem Geruch. Bei Zimmertemperatur ist es beständig, beim Erhitzen auf  $300^\circ$  zerfällt es rasch unter Bildung flüssiger und fester Produkte, die mit Lauge Wasserstoff entwickeln.

An der Luft entzündet es sich auch in reinstem Zustande und in kleinster Menge immer, größere Mengen mit lautem Knall, unter Abscheidung weißer und brauner Flocken.

Mit Wasser zersetzt sich  $\text{Si}_2\text{H}_6$  etwa eben so rasch wie  $\text{SiH}_4$  nach der Gleichung:  $\text{Si}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{SiO}_2 + 7\text{H}_2$ , es liefert dabei also das Siebenfache seines Volumens an Wasserstoff.

Die Zersetzung mit Lauge verläuft rasch und vollkommen analog unter Bildung von Silikat und Wasserstoff.

Mit trockenem Alkali verläuft die Reaktion über ein festes Zwischenprodukt, das mit Wasser in Wasserstoff und Silikat zerfällt, vielleicht ein unterkieselsaures Salz.

$\text{Si}_2\text{H}_6$  ist in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff unzersetzt löslich (Prüfung auf einen Gehalt von  $\text{H}_2$  oder  $\text{SiH}_4$ ). Mit Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform erfolgt heftige Reaktion unter Feuererscheinung und Abscheidung brauner fester Substanzen (Unterschied von  $\text{SiH}_4$ ). Ferrisalze, Permanganat, Mercurisalze, Cuprisulfat werden reduziert, letzteres bis zum Kupferwasserstoff.

**$\text{Si}_3\text{H}_8$ , Trisilan.** Dichte als Dampf: 1 ccm wiegt bei  $0^\circ$  und 760 mm 4,18 mg. Dichte bei  $24^\circ = 46,1$ . Mol.-Gew. 93,7. Dichte als Flüssigkeit bei  $0^\circ = 0,725$ . Schmelztp.  $-117^\circ$ . Siedep. bei 760 mm  $+53^\circ$ .

**Darstellung.** Das rohe Gemisch der Siliciumwasserstoffe wird nach Entfernung von  $\text{SiH}_4$  und  $\text{Si}_2\text{H}_6$  im Hochvakuum auf  $-60^\circ$  erwärmt. Hierbei destilliert fast reines  $\text{Si}_3\text{H}_8$  heraus, das durch nochmalige Destillation bei  $-70^\circ$  gereinigt wird.

**Ausbeute.** Aus 100 g Magnesiumsilicid rund 0,5 g.

**Eigenschaften.** Trisilan ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, viel weniger beständig als  $\text{Si}_2\text{H}_6$ . Schon bei Zimmertemperatur zersetzt es sich in einigen Wochen, rasch beim Erwärmen, und zwar in Silicium und Wasserstoff unter vorübergehender Bildung von  $\text{SiH}_4$ .

An der Luft entzündet es sich sofort mit lautem Knall und heller Flamme unter Abscheidung weißer und brauner Flocken.

Mit Wasser zersetzt es sich langsam, rasch mit Natronlauge nach der Gleichung:  $\text{Si}_3\text{H}_8 + 6\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 10\text{H}_2$ . Es liefert also sein zehnfaches Volumen an Wasserstoff.

Mit Tetrachlorkohlenstoff erfolgt auch in kleinster Menge heftige Explosion.

**$\text{Si}_4\text{H}_{10}$ , Tetrasilan.** Dichte als Dampf: 1 ccm wiegt bei  $0^\circ$  und 760 mm 5,48 mg. Dichte 61,0. Mol.-Gew. 122,9. Dichte als Flüssigkeit bei  $0^\circ = 0,79$ . Schmelztp.  $-93,5^\circ$ . Siedep. bei 14 mm  $+10^\circ$ . Siedep. bei 760 mm: zwischen  $+86^\circ$  und  $+90^\circ$ .



**Darstellung.** Aus dem nach dem Abtrennen von  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$  und  $\text{Si}_3\text{H}_8$  bleibenden Rest flüssiger Siliciumwasserstoffe destilliert man durch Erwärmen im Hochvakuum auf  $-25^\circ$  unreines  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  ab und reinigt es durch erneute Destillation bei  $-35^\circ$ .

**Ausbeute.** Aus 100 g Magnesiumsilicid rund 0,3 g.

**Eigenschaften.** Farblose Flüssigkeit von mittlerer Lichtbrechung. Zersetzt sich bei Zimmertemperatur ziemlich rasch. In der Hitze zerfällt es in Silicium und Wasserstoff.

An der Luft entzündet sich  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  mit lautem Knall. In Wasser überzieht es sich mit einer trüben Haut und entwickelt langsam Wasserstoff, rascher mit Lauge.

$\text{Si}_5\text{H}_{12}$  und  $\text{Si}_6\text{H}_{14}$ , Pentasilan und Hexasilan, sind in dem nach Abtrennung aller niedrigeren Siliciumwasserstoffe bleibenden geringen Rest flüssiger Verbindungen enthalten. Pentasilan hat bei  $0^\circ$  etwa die Tension 1,5 mm, Hexasilan bei Zimmertemperatur etwa 1 mm. Höhere Siliciumwasserstoffe sind in dem Einwirkungsprodukt von Magnesiumsilicid auf Salzsäure nicht enthalten, ebensowenig die ungesättigte Verbindung  $\text{Si}_2\text{H}_4$ .

Vergleicht man diese Siliciumwasserstoffverbindungen mit den Kohlewasserstoffen Methan,  $\text{CH}_4$ , Äthan,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , Propan,  $\text{C}_3\text{H}_8$ , Butan,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , Pentan,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ , so fällt zwar die formale Übereinstimmung auf, doch beruht diese nur in der Vierwertigkeit der beiden Elemente Si und C, und in der Fähigkeit dieser Atome, Ketten zu bilden.

Während diese Fähigkeit beim Kohlenstoff anscheinend unbegrenzt ist, läßt sie bei den Siliciumwasserstoffen schon sehr merklich nach, sobald auch nur zwei Siliciumatome aneinander gebunden sind, wie dies die mit der Zahl der Siliciumatome schnell sinkenden Ausbeuten und die zunehmende Zersetzlichkeit bei verhältnismäßig niederen Temperaturen erweisen.

Auch sonst zeigt sich die Zähigkeit der Kohlenstoffbindungen bei dem Silicium nicht; denn während der Kohlenstoff den Wasserstoff so festhält, daß die Kohlewasserstoffe auch bei hoher Gliederzahl und selbst bei dem Vorhandensein mehrfacher Lückenbindungen (vgl. Äthylen und Acetylen) erst bei  $500^\circ$  aufwärts an der Luft verbrennen, entflammen die Siliciumwasserstoffe vom Monosilan an schon bei gewöhnlicher Temperatur, und selbst der im Wasser gebundene Sauerstoff wird vom Silicium dem Wasserstoff gegenüber so weit bevorzugt, daß das Wasser zersetzt wird. Die hier treibende Kraft ist die ganz überwiegend ausgeprägte Affinität des Siliciums zum Sauerstoff. Das feste starre Siliciumdioxyd, die Kieselerde, ist das Endziel, auf welches alle Verbindungen des Siliciums (selbst die Fluorsilikate zerfallen mit Laugen) mit größter Entschiedenheit hinstreben, so daß sie daraus nur unter Aufgebot an anderweitiger Energie durch die Kunst des Chemikers zu meist nur vorübergehendem Dasein hervorgerufen werden können.

Mit Recht sagt Stock, daß keine Aussicht besteht, eine der Kohlenstoffchemie ähnliche Siliciumchemie zu schaffen, wenn es auch gelingt, in den organischen Siliciumverbindungen dieses Element mehrfach an Stelle des Kohlenstoffs einzuführen.



Die von verschiedenen Seiten geäußerte Meinung, es könnten auf heißeren Welten Lebewesen bestehen, deren Leib aus Siliciumverbindungen statt aus Kohlenstoffverbindungen aufgebaut sei, wird durch den vorhin gebrachten experimentellen Vergleich füglich in das Reich der Träume verwiesen.

### Germanium, Zeichen Ge,

Atomgewicht 72,5 (Sauerstoff = 16). Wertigkeit 2 und 4. Schmelzpunkt in Wasserstoffatmosphäre  $958^{\circ}$ , während in Luft das mit Oxyd gesättigte Metall bei  $916^{\circ}$  schmilzt (W. Biltz). Spezifisches Gewicht 5,47 bei  $20^{\circ}$ .

Die Entdeckung dieses Elements von Clemens Winkler bietet ein interessantes Beispiel für den Erfolg zuverlässiger analytischer Arbeit.

Ein auf der Grube Himmelsfürst bei Freiberg in Sachsen gefundenes Mineral wurde von dem Mineralogen Weisbach im Jahre 1885 als neue Spezies erkannt und wegen seines Silbergehalts mit dem Namen Argyrodit belegt.

Clemens Winkler fand bei mehrfach wiederholten Analysen einen Fehlbetrag von 6 bis 7 Proz., wodurch er zur Vermutung gelangte, daß neben Schwefel und Silber ein unbekanntes, der normalen Analyse entgangenes Element vorhanden sein müsse. Nach längerem Suchen gelang es ihm 1886, das Germanium als neues Element zu isolieren, das sich nach seinen Eigenschaften bald als das von Mendelejeff vorhergesagte Ekasilicium erwies.

Mendelejeff hatte auf die Existenz eines solchen Elements auf Grund des von ihm aufgestellten periodischen Systems (s. allgemeiner Teil über Metalle) geschlossen und die wesentlichsten Eigenschaften desselben vorhergesagt.

Zur Abscheidung von Germanium bringt man ein Gemenge von 3 Tln. Argyrodit, (4  $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ ), 6 Tln.  $\text{KNO}_3$ , 3 Tln.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  allmählich in einen zur Rotglut erhitzten hessischen Tiegel und erhält dann den Inhalt noch einige Zeit bei heller Rotglut. Nach dem Erkalten trennt man die Schmelze vom metallischen Silber, löst in heißem Wasser und dampft das Filtrat mit Schwefelsäure ab, bis die Salpetersäure vertrieben ist. Hierbei fällt der größte Teil des Germaniums als  $\text{GeO}_2$  aus, den Rest schlägt man mittels Schwefelwasserstoff als Sulfid nieder, das an der Luft geröstet mit dem Oxyd vereint wird. Aus diesem stellt man das fast unlösliche Fluorosalz,  $\text{GeF}_6\text{K}_2$ , dar, das nach Trennung von der Mutterlauge mit Ätzkali und Schwefel geschmolzen wird, dann löst man mit gelbem Schwefelammon und fällt hieraus mit Schwefelsäure das Germanium als Sulfid. Dieses wird mit Schwefelsäure abgeraucht und durch Glühen in reines Dioxyd übergeführt. Das Dioxyd läßt sich durch Glühen mit Kohle oder im Wasserstoffstrom zum Metall reduzieren und dieses durch Schmelzen unter Borax in kompakter Form gewinnen.

Das Metall ist sehr spröde, grauweiß, kristallisiert regulär, löst sich nicht in Salzsäure, wohl aber in Königswasser. Salpetersäure, desgleichen heiße konzentrierte Schwefelsäure oxydieren zu  $\text{GeO}_2$ .

Dieses Dioxyd,  $\text{GeO}_2$ , geht leicht in den kolloiden Zustand über, indem es mit Wasser eine beim Erhitzen aufklarende Emulsion gibt, die deutlich sauer reagiert und sich sowohl mit Alkalien als auch mit Säuren verbindet. Es steht somit zwischen Siliciumdioxyd und Zinndioxyd. Durch Kohlensäure wird aus der alkalischen Lösung das Hydroxyd ausgeschieden.

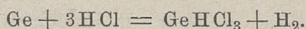


Germaniumdisulfid,  $\text{GeS}_2$ , fällt aus der wässerigen Lösung des Oxyds durch Schwefelwasserstoff als weißes weiches Pulver, aber nur unvollständig, weil es in Wasser beträchtlich löslich ist. Alkalien sowie Schwefelammonium bilden Sulfosalze, die nur durch großen Überschuß an starken Säuren vollständig zersetzt werden unter Fällung des Sulfids.

Durch Reduktion im Wasserstoffstrom entsteht das Germaniumsulfür,  $\text{GeS}$ , in dünnen Tafeln, welche im auffallenden Licht grauschwarze Farbe und metallischen Glanz zeigen und im durchfallenden Licht lebhaft rot durchscheinen. Die Bildung dieses Sulfids als kristalliner Anflug beim Erhitzen im Schwefelwasserstoff-Wasserstoffstrom gestattet den Nachweis von Germanium in Mineralien.

Germaniumchlorid,  $\text{GeCl}_4$ , vom Siedep.  $+86^\circ$  und dem spez. Gew. 1,887 bei  $18^\circ$ , entsteht aus dem Metall oder dem Sulfid im Chlorstrom wie auch beim Erhitzen mit Quecksilberchlorid, wenn jede Spur Wasser ausgeschlossen wird. Sinkt in Wasser zu Boden und wird dann langsam hydrolysiert.

Germaniumchloroform,  $\text{GeHCl}_3$ , vom Siedep. ungefähr  $+72^\circ$ , wird erhalten durch Überleiten von  $\text{HCl}$ -Gas über schwach erhitztes pulverförmiges Metall. Unter Erglühen entweicht Wasserstoff:



Farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft milchig trübt infolge der Bildung von Oxychlorid und durch Wasser in gelbes  $\text{Ge}(\text{OH})_2$  übergeht. Dieses wird durch Behandlung mit Ätznatron nach Hantzsch rostrot gefärbt, indem vielleicht eine Germaniumameisensäure entsteht.

Auch  $\text{GeBr}_4$ , farblose rauchende Flüssigkeit, die bei  $0^\circ$  erstarrt, und  $\text{GeJ}_4$ , orangefarbenes Pulver vom Schmelzp.  $144^\circ$ , wurden dargestellt.

Germaniumfluorid,  $\text{GeF}_4$ , ist nur als Hydrat,  $\text{GeF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , farblose hygroskopische Kristalle, und in Form von Salzen der komplexen Säure  $\text{GeF}_6\text{H}_2$  genauer bekannt. Das Kaliumsalz,  $\text{GeF}_6\text{K}_2$ , erhält man durch Lösen von 2 Tln.  $\text{GeO}_2$  in 12 Tln. 20proz. Flußsäure und Zufügen von 3 Tln.  $\text{KCl}$  in konzentrierter Lösung. Die zunächst dicke gallertige Ausscheidung wird durch Umrühren wieder flüssig und geht in ein dichtes Kristallmehl über: farblose hexagonale Platten, die sich in Wasser bei  $18^\circ$  1:180, bei  $100^\circ$  1:36 lösen.

Weniger gut untersucht sind die Verbindungen des zweiwertigen Germaniums, abgesehen von dem oben schon erwähnten Sulfür;  $\text{GeCl}_2$  aus dem Sulfür und Chlorwasserstoffgas, farblose Flüssigkeit, welche an der Luft stark raucht, indem Oxychlorid entsteht, das Korkverschlüsse intensiv rot färbt. Die salzsaure Lösung wirkt stark reduzierend;  $\text{Ge}(\text{OH})_2$  entsteht aus dem Chlorür mit Laugen; hieraus durch Erhitzen im  $\text{CO}_2$ -Strom das grauschwarze Oxydul.

Germaniumwasserstoff, wohl  $\text{GeH}_4$ , entsteht nach Voegelen aus Zink und verdünnter Schwefelsäure nach Zusatz von Germaniumchloridlösung, ähnlich wie sich Arsen- oder Antimonwasserstoff bilden. Der entweichende Wasserstoff brennt mit bläulicher Flamme, die auf einem kalten Porzellandeckel metallisch glänzende Flecke hervorruft. Diese sind im durchfallenden Licht rot, im auffallenden grün gefärbt.

Wie man aus dieser kurzen Schilderung des Germaniums ersehen kann, steht das Germanium als Glied der Kohlenstoff- und Siliciumgruppe auf dem Übergang vom Nichtmetall zum Metall, während bei den nach der Größe der Atomgewichte auf das Germanium folgenden Elementen Zinn und Blei der metallische Charakter zunehmend so weit überwiegt, daß ihre Besprechung im zweiten Teil dieses Buches folgen muß.

Einem anderen Zweig dieser Gruppe (siehe unter periodischem System der Elemente) gehören die Elemente Titan, Zirkonium, Cerium,



Thorium an. Die beiden letzteren gehören aber nach ihrem analytischen Verhalten wie auch nach ihrem Vorkommen in das Gebiet der seltenen oder Edelerden und sollen mit diesen zusammen geschildert werden. Dagegen zeigt das Titan so mannigfache Beziehungen zum Silicium, daß seine Beschreibung sich an dieser Stelle empfiehlt. Auch das Zirkon mag hier besprochen werden, da sein Oxyd dem Siliciumdioxid verwandt ist, obwohl ihm die Eigenschaft der Nichtmetalloxyde, mit Basen Salze zu bilden, fehlt.

### Titanium, Zeichen Ti,

Atomgewicht 48,1. Wertigkeit 4, 3 und 2. Schmelzpunkt 1800 bis 1850°.

Spezifisches Gewicht bei 17° = 4,5.

**Vorkommen.** Das Titan ist als Dioxid,  $\text{TiO}_2$ , in den kristallographisch verschiedenen Formen des Rutils, Brookits, Anatas und Edisonits in kristallinem Urgestein, namentlich in Glimmerschiefern wie auch in Phylliten und Tonschiefern, verbreitet. Besonders häufig finden sich Rutilkristalle in Verwachsungen mit Quarz vor.

Basalt enthält nachweisbare Mengen Titandioxid, Titanit,  $\text{SiTiO}_5\text{Ca}$ , findet sich in Syeniten, der Perowskit,  $\text{TiO}_3\text{Ca}$ , in metamorphischen Kalken und Kalkeinlagerungen im Chloritschiefer.

Zusammen mit den seltenen Erdsäuren Niobsäure und Tantalsäure findet sich Titandioxid im Euxenit, dem Yttrotantalit, dem Sarmarskit und Äschynit, die auch wegen ihres Gehaltes an seltenen Erden bemerkenswert sind.

Besonders verbreitet ist das Titan in eisenhaltigen Erzen, zumal im Titaneisen,  $(\text{FeTi})_2\text{O}_3$ , weshalb sich titanhaltige Verbindungen, wie das Stickstoffcyanitan,  $\text{Ti}_5\text{CN}_4$ , in kupferroten, glänzenden Würfeln öfters in Hochofensauen vorfinden, und viele technische Eisensorten Titan enthalten.

Die Darstellung von reinem Titanmetall bot längere Zeit Schwierigkeiten, weil die Reduktion mittels Kohle bei heller Glut nur stickstoffhaltige Produkte liefert und im elektrischen Ofen nur Carbide erzielt werden. Mittels Magnesium oder Aluminium erhält man nur Legierungen. Die Reduktion des Chlorids im Wasserstoffstrom wie auch die Schmelzelektrolyse von Titandioxid in Calciumchlorid (Borchers) führen nur zu pulverigem Metall, das von Oxyden oder Stickstoffverbindungen nur schwer zu befreien ist.

Neuestens gelang die Darstellung des reinen Metalls durch Erhitzen von 500 Tln.  $\text{TiCl}_4$  mit 245 Tln. Natrium in einer Eisenbombe. Die bei Rotglut einsetzende Reaktion entwickelt so viel Wärme, daß das Metall größtenteils schmilzt. Solches Metall gleicht dem Stahl, ist in der Kälte hart und spröde, aber bei Rotglut schmiedbar.

Die hauptsächlichste Verwendung findet das Titan seit einigen Jahren in der Stahlindustrie zur Herstellung eines Titanstahls, der sich besonders widerstandsfähig gegen Stöße und Schläge erweisen soll und deshalb in erster Linie zu Eisenbahnradern verarbeitet wird. Auch sucht man die Fähigkeit des Titans, mit dem Luftstickstoff Nitrid zu bilden, und die Zersetzung des letzteren mit Wasserdampf zu Oxyd und Ammoniak technisch zur Ammoniakdarstellung auszunutzen.

Titandioxid,  $\text{TiO}_2$ , als Rutil und Anatas tetragonal, als Brookit und Edisonit rhombisch kristallisiert, in amorphem Zustande weißes, bei 1560°



schmelzendes Pulver, erscheint infolge von Beimengungen an niederen Oxyden oder Nitriden meist gefärbt. Wird durch Glühen im Wasserstoffstrom zu  $Ti_2O_3$  reduziert. Dieses färbt die Phosphorsalzperle in der Reduktionsflamme amethyst.

In der Keramik, namentlich in der Porzellanmalerei dient das Dioxyd zur Erzielung eines gelben Farbertons, und deshalb wird es auch bei der Herstellung künstlicher Zähne angewendet. Hierher gehört auch seine Benutzung zu Glasurzwecken, zur Erzeugung des sogenannten Bunzlauer Braun und zur Erzielung der Ausscheidung von Titandioxydkristallen in den Kristallglasuren. Als Titansulfat, Titanoxalat usw. wird dieses Oxyd in der Farbenindustrie verwendet, weil viele organische Oxysäuren, wie Salicylsäure, Chromotropsäure, durch gelöste Titansalze intensiv rot gefärbt werden und das wasserhaltige Titandioxyd gute Beizeigenschaften hat, zumal für saure Farbstoffe.

Mit nur teilweiser Berechtigung nennt man das Dioxyd Titansäureanhydrid. Denn beim Schmelzen mit Alkalicarbonaten entstehen nur lockere Verbindungen, die mit Wasser so weitgehend zerfallen, daß alles Titandioxyd in wasserhaltiger Form zurückbleibt.

Besser ausgeprägt ist eine allerdings auch nur mäßige Basennatur dieses Oxyds.

Raucht man nämlich Titandioxyd mit Schwefelsäure fast zur Trockne ab, so entsteht ein Titanylsulfat,  $TiOSO_4$ , das sich in kaltem Wasser auflöst. Nach Zusatz von überschüssiger 10proz. Essigsäure fällt bei mehrstündigem Kochen alles Titan als Metatitansäure,  $TiO_3H_2$ , aus. Dies ist die Methode, wie man Titan wenigstens annähernd befriedigend quantitativ bestimmt, und wie man für präparative Zwecke ein hinreichend reines Material gewinnt.

Die wässrige Lösung von Titanylsulfat ist das beste Reagens auf Wasserstoffperoxyd, wie umgekehrt Wasserstoffperoxyd ein gutes Mittel zur Erkennung wässriger Titanlösungen abgibt. Die rotgelbe bis gelbe Färbung ist noch bei weniger als 0,01 Proz. Titan deutlich; sie beruht auf der Bildung des Peroxyds,  $TiO_3$ . aqua, das ein starkes Oxydationsmittel ist und mit Alkalien wie auch mit Säuren kristallisierte Salze bildet.

In konzentrierter wässriger Oxalsäure löst sich wasserhaltige Titansäure zu einer grünlichgelben Flüssigkeit, die zu einem Sirup eindunstet, mit Alkalioxalaten aber kristallisierbare Salze, wie  $TiO(C_2O_4K)_2 \cdot 2H_2O$ , liefert. Besonders charakteristisch ist die tiefrote Verbindung der Titansäure mit der Chromotropsäure (1.8 Dioxy-, 3.6 Naphthalindisulfosäure), die wohl noch die geringsten Mengen gelöster Titansäure erkennen läßt (K. A. Hofmann). Auch mit anderen aromatischen Oxysäuren, wie z. B. mit Salicylsäure, entstehen braunrot bis gelb gefärbte Verbindungen (O. Hauser).

Titanchlorid,  $TiCl_4$ , aus Titandioxyd und Kohle im Chlorstrom oder aus Titandioxyd und Tetrachlorkohlenstoff, auch Chloroformdampf bei Glühhitze dargestellt, ist eine intensiv stechend riechende, wasserhelle Flüssigkeit vom Siedep.  $136,4^\circ$  und dem Schmelzp.  $-25^\circ$ , die an feuchter Luft raucht, mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung weitgehend hydrolytisch gespalten wird, aber mit starker Salzsäure die intensiv gelbe Säure  $TiCl_6H_2$  bildet. Die Chlortitansäure liefert mit Ammoniak und organischen Basen kristallinische Salze, wie  $TiCl_6(NH_4)_2 \cdot 2H_2O$  (Rosenheim).

Auch mit wasserfreiem Ammoniak verbindet sich das Titanchlorid z. B. zu  $TiCl_4 \cdot 6NH_3$ , desgleichen mit den Chloriden des Phosphors, des Schwefels, ferner mit Äthern, Ketonen, Estern usw.

Titanfluorid,  $TiF_4$ , am einfachsten nach Ruff und Plato aus  $TiCl_4$  und wasserfreier Flußsäure dargestellt, ist ein weißes lockeres Pulver vom Siedep.  $284^\circ$ , das mit Wasser unter Zischen das Hydrat  $TiF_4 \cdot 2H_2O$  und insbesondere mit Flußsäure die Fluorotitansäure,  $TiF_6H_2$ , bildet. Diese stellt man am besten aus wasserhaltiger Titansäure, wie sie nach dem Schmelzen von Rutil mit Alkalicarbonaten und Ausziehen mit Wasser und Essigsäure



hinterbleibt, durch Lösen in Flußsäure dar, und gewinnt aus ihr das sehr gut kristallisierende Kaliumsalz,  $\text{TiF}_6\text{K}_2$ , in stark glänzenden Blättchen, von denen sich 1 Tl. löst bei  $0^\circ$  in 177 Tln. Wasser, bei  $10^\circ$  in 110 Tln., bei  $20^\circ$  in 78 Tln. Wasser.

Titandisulfid,  $\text{TiS}_2$ , aus Tetrachlorid und trockenem Schwefelwasserstoff in der Glühhitze dargestellt, bildet metallglänzende Schuppen oder pyrit-ähnliche Kristalle, die gegen Wasser auffallend beständig sind.

Titan-carbid,  $\text{TiC}$ , von Moissan im elektrischen Ofen mittels eines Stromes von 1000 Amp. bei 70 Volt Spannung aus einem Gemisch von 160 Tln.  $\text{TiO}_2$  und 70 Tln. Kohlenstoff dargestellt, ähnelt dem elementaren Titan, ist aber in Salzsäure nicht löslich und wird von Wasserdampf auch bei  $700^\circ$  nicht zersetzt. Es löst bei hoher Temperatur Kohlenstoff auf und scheidet diesen Überschuß beim Erkalten als Graphit wieder ab.

Kohlenstoffstickstofftitan,  $\text{Ti}_5\text{CN}_4$ , entsteht immer da, wo titanhaltige Substanzen in Gegenwart von Kohle und Stickstoff geglüht werden. Es bildet sich deshalb auch in Hochöfen bei der Verhüttung titanhaltiger Eisenerze, sowie beim Schmelzen von Ferrocyankalium mit Titansäure als kupferrote Würfel oder Oktaeder von großer Härte, die beim Glühen in Wasserdampf unter Entwicklung von Wasserstoff, Ammoniak und Blausäure zum Dioxyd oxydiert werden.

Titannitrid,  $\text{TiN}$ , von Ruff und Eisner aus Titanchloridammoniak durch Erhitzen im Ammoniakstrom auf höhere Temperatur dargestellt, ist schön bronzefarben; entsteht in mehr oder weniger reinem Zustande bei allen Reduktionen, die Titan liefern, wenn der Luftstickstoff nicht auf das sorgfältigste ausgeschlossen wird. Aus der Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure und Flußsäure und darauffolgender Titration mit Permanganat wurde einwandfrei nachgewiesen, daß hier dreiwertiges Titan vorliegt. Durch diese Bildung charakteristischer niederer Oxydationsstufen unterscheidet sich das Titan von dem sonst ähnlichen Silicium sehr auffällig.

Das Titandioxyd selbst färbt sich nach O. Ruff im Kohlerohrwidderstandsofen schon bei  $1000^\circ$  und liefert bei  $1500^\circ$  unter Reduktion ein blaues Oxyd:  $2\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$  von Bronzeglanz.

Leitet man über  $\text{TiO}_2$  bei Weißglut ein Gemisch von Wasserstoff und  $\text{TiCl}_4$ , so entsteht reines  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , das mit dem Eisenglanz,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , isomorph ist.

Leitet man nach A. Stähler  $\text{TiCl}_4$  mit Wasserstoff durch ein außen gekühltes Kupferrohr, in dessen Innerem ein elektrisch glühender Silindumstab sich befindet, so scheidet sich das Trichlorid,  $\text{TiCl}_3$ , ab, das mit Wasser ein grünes Hydrat,  $\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , und ein violettes Hydrat,  $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , bildet.

Bei  $700^\circ$  im Wasserstoffstrom zerfällt das Trichlorid in  $\text{TiCl}_4$  und das tiefschwarze Dichlorid,  $\text{TiCl}_2$ .

In wässriger Lösung wird sowohl das Titanchlorid als auch das Titansulfat durch elektrolytische Reduktion, wie auch durch Zink und Säure zu violetten Lösungen des dreiwertigen Titan, zu Titanisalzen reduziert. Nach Förster sind bei vollständiger Reduktion diese Lösungen durchsichtig, rein violett gefärbt, aber schon kleine Mengen der nicht reduzierten Dioxydverbindungen bewirken undurchsichtige, tintenartige, schwarzviolette Färbung.

Diese Lösungen wirken als gute Reduktionsmittel, z. B. auf aromatische Nitroverbindungen, die glatt zu Aminen, wie Anilin, reduziert werden (Knecht). Gold-, Silber-, Quecksilbersalze werden zu den Metallen reduziert, Cuprisalze in salzsaurer Lösung zu Kupferchlorür, in schwefelsaurer Lösung aber bis zu Kupfermetall.

Zur Reaktion auf Gold eignet sich eine Titanchlorürlösung fast so gut wie eine Stannochloridlösung. Noch in einer Verdünnung von 1 Tl.  $\text{AuCl}_3$  auf 2 000 000 Tle. Wasser wird die violette, dem Goldpurpur analoge Adsorption von kolloidalem Gold an Titansäure sichtbar.



Gibt man zu einer Lösung des violetten Titanisulfats einige Tropfen Kupfervitriollösung, so scheidet sich bald leuchtend rotes Kupfermetall in feinsten Verteilung in der Flüssigkeit aus.

An der Luft oxydieren sich die sauren Titanisalzlösungen langsam zu Titandioxydverbindungen, während das durch Alkalien gefällte dunkelbraune Hydroxyd sich so energisch oxydiert, daß es Wasser zersetzen kann. Auch schweflige Säure und selenige Säure werden durch Titantrichloridlösung zu den Elementen reduziert.

Charakteristisch für das dreiwertige Titan ist ferner die intensiv prächtige Violettfärbung, die auftritt, wenn heiße Lösungen von Alkalicitrat mit Titantrichlorid- oder Sulfatlösung versetzt werden.

### Zirkonium,

Zeichen **Zr**, Atomgewicht 90,6 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 4, Schmelzpunkt 1530°. Spezifisches Gewicht 6,4 bei 18°.

**Vorkommen.** Als Mineral Zirkon,  $\text{ZrSiO}_4$ , findet sich dieses Element ziemlich verbreitet, zumal im Zirkonsyenit Norwegens, in Pegmatiten des Gneises von Nordkarolina und mehreren anderen Eruptivgesteinen. Durch Verwitterung solcher Gesteine gelangt der Zirkon zusammen mit Spinell und Saphir, oft auch mit Monazit, in die gold- oder diamantführenden Seifen, das sind durch Wasserströme gebildete Ansammlungen spezifisch schwerer Gesteinstrümmen.

Zirkon kristallisiert tetragonal, hat die Härte 7,5, das spez. Gew. 4,5 bis 4,8 und ist öfters, namentlich in Ceylon, so rein anzutreffen, daß er als Edelstein verwendet wird. Die gelblichroten Zirkone nennt man Hyazinth, die heller gefärbten Jargon.

Als verwitterter Zirkon findet sich der Malakon, aus dem wohl schließlich die großen Mengen fast reiner Zirkonerde stammen, die man 1906 bei Pozos de Caldas (bei Minas Geraes in Brasilien) gefunden hat, und die mit einem Gehalte von 82 bis 97 Proz.  $\text{ZrO}_2$  das wichtigste Ausgangsmaterial für Zirkonpräparate geworden sind.

Die Reduktion des Oxyds  $\text{ZrO}_2$  gelingt mit Hilfe von Magnesium, Aluminium oder Kohle im elektrischen Lichtbogen nur unvollständig, oder sie liefert ein carbidhaltiges unreines Material.

Zum amorphen Metall von fast 96 Proz. führt nach L. Weiß und Neumann die Einwirkung von Natrium (20 bis 22 g) auf Kaliumzirkoniumfluorid (60 g) unter einer Deckschicht von Chlorkalium in Eisenzylindern bei hoher Temperatur. Nach Reinigung mit Wasser und Salzsäure wird das dunkle Pulver zu Stiften gepreßt, und diese werden in einem Vakuumofen in stark verdünntem Wasserstoff durch den Lichtbogen tropfenweise abgeschmolzen.

Dieses Zirkonium ist ein lebhaft silberweiß glänzendes Metall von der Härte 7 bis 8, das von Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure auch in der Wärme nur wenig angegriffen wird, dagegen lösen Königswasser oder Flußsäure leicht auf. Sauerstoff wirkt erst bei Weißglut oxydierend, während das pulverige Metall schon unterhalb Rotglut verbrennt. Chlorgas bildet bei dunkler Rotglut  $\text{ZrCl}_4$ , desgleichen Chlорwasserstoffgas, schmelzendes Ätzkali oxydiert unter Wasserstoffentwicklung.

Mit Wasserstoff verbindet sich das pulverige Metall bei Rotglut zu dem samtschwarzen Hydrid  $\text{ZrH}_2$ , mit Stickstoff bei 1000° zu dem gelblichen Nitrid  $\text{Zr}_3\text{N}_2$ .



Das Zirkoniumdioxyd,  $\text{ZrO}_2$ , ist das einzige mit Sicherheit nachgewiesene Oxyd. Es wird aus dem Zirkon,  $\text{ZrSiO}_4$ , dargestellt durch Schmelzen des feingepulverten Minerals<sup>1)</sup> mit der vierfachen Menge Soda im Graphittiegel bei möglichst hoher Temperatur. Nach dem Auswaschen des Silikats wird die Roherde ebenso wie die neuerdings viel verwendete natürliche Zirkonerde durch Schmelzen mit Natriumbisulfat oder durch Abrauchen mit Schwefelsäure von einem anfänglichen Wassergehalt = 50 Proz. in Sulfat übergeführt, dieses in der 20fachen Menge Wasser gelöst und hieraus bei 39 bis 40° das kristallisierte basische Sulfat  $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  größten teils gefällt.

Zur vollständigen Trennung vom Titan, das hartnäckig den Zirkonpräparaten anhaftet, wird aus der Sulfatlösung durch Kochen mit überschüssiger 10proz. Essigsäure das Titan als Metatitansäure gefällt, das mit Kalilauge oder Ammoniak gefällte Zirkonhydroxyd in starker Salzsäure gelöst und durch Einengen als sehr gut kristallisierendes  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  in Form von seidenartig glänzenden Prismen oder Nadeln abgeschieden. Zur Trennung vom Eisen kocht man die Lösung des Sulfats oder Oxychlorids mit Natriumthiosulfat, wodurch das Zirkon als Hydroxyd gefällt wird.

Überschüssige Oxalsäure fällt Zirkonsalze nicht, zum Unterschied von den eigentlichen seltenen Erden. Alkalicarbonate, namentlich Ammoniumcarbonat, lösen die anfangs entstehende Fällung von basischem Carbonat zu Zirkonalkalicarbonaten wieder auf. Natriumphosphat, desgleichen Natriumsubphosphat fallen auch stark salzsaure Zirkonsalzlösungen vollständig.

Zum besonderen Nachweis von Zirkonium dient die orangerote Färbung von Curcupapier durch Chloridlösung, nachdem man etwa vorhandenes Ferri- oder Titanchlorid vorher mit Zink reduziert hat.

Eine interessante Beobachtung, aus welcher der Unterschied zwischen Adsorptions- und chemischer Bindung sehr deutlich erhellt, teilte E. Wedekind mit. Setzt man nämlich zu Zirkonhydroxyd die blaue Säure des Kongorotfarbstoffs, so entsteht zunächst nur eine blaue Adsorptionsverbindung. Erwärmt man dann, so geht diese in die rote, salzartige chemische Verbindung über.

Verwendung findet das Zirkondioxyd, meist Zirkonerde genannt, zunächst wegen des außerordentlich hohen Schmelzpunktes (nach Ruff ungefähr 2600°, nach E. Podszus 3000°) zur Herstellung von Schmelzriegeln und anderen feuerfesten chemischen Gerätschaften. Solche werden von der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft in Berlin gefertigt, indem die gereinigte Zirkonerde mit gallertigem Zirkonhydroxyd und Stärkekleister vermischt, in Formen gepreßt und nach dem Austrocknen im elektrischen Ofen bei 2000° hartgebrannt wird. Auch Heraeus in Hanau und andere Firmen stellen mit zunehmender Vervollkommenung solche Geräte dar, die gegenüber den sonst üblichen aus Magnesia gefertigten den Vorzug haben, daß sie gegen Temperaturschwankungen und chemische Einflüsse widerstandsfähiger und auch mechanisch haltbarer sind<sup>2)</sup>.

Als Zusatz zum Quarzglas in Mengen von 2,5 Proz. erhöht Zirkonerde die Härte und chemische Widerstandsfähigkeit sowie den Erweichungspunkt.

Reine Zirkonerde strahlt, auf sehr hohe Temperaturen erhitzt, ein blendend weißes Licht aus. Man bringt hierfür Zirkonerde in Form von Stiften oder Plättchen, die in einem kleinen Platinteller eingelassen sind, in die Spitze einer kleinen Knallgasflamme.

<sup>1)</sup> So harte Mineralien wie der Zirkon werden am besten dadurch zerkleinert, daß man die Stücke glühend macht und so in Wasser wirft.

<sup>2)</sup> Das bei ungefähr 3000° geschmolzene Zirkondioxyd ist nach dem Erkalten weiß, viel fester als Quarzglas, gegen Temperaturschwankungen unempfindlich und fast so hart wie Korund, spez. Gew. = 5,89.



Weiterhin ist die Zirkonerde ein vorzügliches Trübungsmittel für Emails, da sie diesen eine hohe Beständigkeit gegen kochende Säuren und Reduktionsmittel verleiht und sie unempfindlich gegen Abschrecken mit kaltem Wasser macht. Aus diesen Gründen ist sie geeigneter als das sonst hauptsächlich verwendete Zinnoxyd.

Entsprechend dem ziemlich hohen spez. Gew. von etwa 5,7 absorbiert die Zirkonerde Röntgenstrahlen und wird deshalb zur Herstellung eines für diese Strahlen undurchlässigen Magen- und Darmwandbelages benutzt für innere Röntgendiagnosen, wobei ihre physiologisch indifferente Natur besonders günstig ist (Kontrastin genannte Präparate der Polyphosgesellschaft München).

Während schmelzende Alkalicarbonate die geglühte Zirkonerde kaum angreifen, liefern schmelzende Ätzalkalien Zirkonate, wie  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , die aber durch Wasser vollständig hydrolysiert werden unter Hinterlassung eines in Salzsäure löslichen Zirkonhydroxyds.

Wenn hierin die Zirkonerde nur noch ganz entfernt an die Kieselerde erinnert, so kommt diese Verwandtschaft viel deutlicher zum Ausdruck bei den Salzen der Fluorozirkonsäure,  $\text{ZrF}_6\text{H}_2$ .

Das Kaliumfluorozirkonat,  $\text{ZrF}_6\text{K}_2$ , wird leicht aus Zirkonerde und wässriger saurer Kaliumfluoridlösung erhalten. Es kristallisiert in rhombischen Prismen. 100 Tle. Wasser lösen bei  $20^\circ$  0,78 Tle., bei  $150^\circ$  1,41 Tle., bei  $190^\circ$  1,70 Tle., bei  $1000^\circ$  25 Tle.

Bei großem Überschuß an Kaliumfluorid erscheinen auch reguläre Oktaeder von  $\text{ZrF}_7\text{K}_3$ .

**Bor**, Zeichen **B**, Atomgewicht 11,0 ( $\text{O} = 16$ ),

Wertigkeit 3 und 4.

Spezifisches Gewicht des kristallisierten 2,554 bei  $180^\circ$ , des amorphen 2,45.

**Vorkommen.** Das Bor findet sich als Borsäure gebunden in einigen Silikaten, wie Turmalin, Axinit, Danburit und Datolith, aus denen in vulkanischen Gegenden durch überhitzte Wasserdämpfe Borsäure frei gemacht und mit dem Wasserdampf an die Erdoberfläche gebracht wird. So kommt kristallisierte Borsäure meist mit Schwefel gemengt als Sassolin vor im Krater der liparischen Insel Volcano und in den Lagunen der Maremmen von Toscana, wie besonders bei Sasso in der Nähe von Siena. Zwischen Volterra und Massa Marittima liegt ein Landstrich von etwa 20 qkm Fläche, in dem an vielen Punkten Wasserdämpfe dem Boden entströmen (Soffionen), die sich in den Lagunen zu einer Flüssigkeit verdichten, die 0,1 Proz. Borsäure neben Schwefelverbindungen und Ammoniak enthält. Das Wasser des Sees bei Monte Rotondo zeigt einen Gehalt von 0,2 Proz. Borsäure. Durch künstliche Bohrungen hat man die Austrittsstellen der Dämpfe erweitert und neuerdings in besonderen Anlagen die  $180$  bis  $190^\circ$  heißen Dämpfe in großen Becken zur Verdampfung der borsäurehaltigen Lösungen ausgenutzt.

Außerdem ist Borsäure im Meerwasser bis zu 0,2 g auf  $1\text{ m}^3$  enthalten und scheidet sich daraus zusammen mit den anderen Salzen als Borax,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{ H}_2\text{O}$ , Koleanit,  $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} + 5\text{ H}_2\text{O}$ , Boronatrocalcit,  $\text{CaNaB}_5\text{O}_9 + 6\text{ H}_2\text{O}$ , Boracit,  $\text{Mg}_7\text{Cl}_2\text{B}_{16}\text{O}_{30}$ , ab.



Diese Salze, insbesondere der Boracit, finden sich in den Staßfurter Kainitlagern, bei Ascotan in Peru, in den Kalikobergen von San Bernardino, im Deathdale der Gebiete von Oregon und Kalifornien.

Aus den hochgelegenen Seen des inneren Tibet gelangten schon vor Jahrhunderten beträchtliche Mengen Borax unter dem Namen Tinkal in den Handel; im Jahre 1910 stammten von dorthier 320 t Borax, aus Peru 2350 t Boronatrocalcit, aus den westlichen Vereinigten Staaten von Nordamerika 38 426 t Borax und Kolemanit, aus den norddeutschen Salzlagern 167 t Boracit und aus Italien 2500 t Borsäure.

Sehr geringe Mengen Borsäure finden sich in den Obst- und Beerenfrüchten, zumal im kalifornischen Wein, sowie im Hopfen und ganz untergeordnet auch im tierischen Körper.

**Darstellung von Bor.** Durch Erhitzen von 3 Tln. Borsäureanhydrid,  $B_2O_3$ , mit 1 Tl. Magnesiumpulver im Hessischen Tiegel wird unter starker Wärmeentwicklung amorphes Bor erhalten, das nach dem Auswaschen mit Salzsäure, dann Wasser, als graubraunes Pulver zurückbleibt, aber nur 96 bis 98 Proz. Bor enthält. Ein ähnliches Produkt liefert die Umsetzung von 31 Tln. Kaliumborfluorid,  $BF_4K$ , mit 32 Tln. Kaliummetall in einem Eisenzylinder bei Rotglut. Reinstes amorphes Bor hat man neuerdings durch Reduktion von Borchlorid,  $BCl_3$ , mit Wasserstoff im Hochspannungslichtbogen dargestellt.

Dieses braune amorphe Bor ist weich, färbt stark ab, geht bei langem Behandeln mit Wasser teilweise in braunrote kolloide Lösung, entzündet sich an der Luft bei  $700^0$  und verbrennt im Sauerstoff mit glänzendem Licht und grüner Flamme. Mit Chlor entsteht oberhalb  $400^0$  das Trichlorid, mit Brom von  $700^0$  an das Tribromid. Stickstoff wird bei  $1200^0$  zu Borstickstoff,  $BN$ , gebunden. Wasserdampf wird bei Rotglut zerlegt, auch Kohlenoxyd und Siliciumdioxyd werden bei hoher Temperatur reduziert.

Von geschmolzenem Aluminium wird Bor gelöst und beim Erkalten kristallisiert abgeschieden. Hierzu umgibt man in einem Graphittiegel eine Stange aus Aluminiummetall mit festgedrücktem amorphen Bor, stellt den Tiegel in einen größeren, füllt den Zwischenraum mit Kohlepulver und glüht 1 bis 2 Stunden bei etwa  $1500^0$ . Nach dem Erkalten löst man das Aluminium in Salzsäure, worauf die Borkristalle mit einem bis zu 10 Proz. betragenden Aluminiumgehalt hinterbleiben.

Nach Kühne und H. Biltz läßt man ein mit Magnesiumband entzündetes Gemenge von 50 Tln.  $B_2O_3$ , 75 Tln. Schwefel und 100 Tln. Aluminiumgriß im Schamottetiegel abbrennen, zersetzt das Schwefelaluminium durch Wasser und löst aus dem Rückstande mit Salzsäure, später mit Flußsäure, das Aluminium heraus.

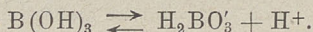
Dieses sogenannte quadratische Bor bildet dunkelbraune bis metallisch graue stark glänzende Kristalle aus vierseitigen Prismen mit oktaederähnlichen Pyramiden, oft auch von tafelförmigem Habitus, die wahrscheinlich dem rhombischen, vielleicht dem monoklinen System angehören. In dünner Schicht lassen die Kristalle das Licht mit gelber bis dunkelroter Farbe durchscheinen. Die Analyse führt zu einer Zusammensetzung wie  $B_{12}Al$  bis  $B_{15}Al$ , der sich öfters noch etwas Kohlenstoff aus dem Graphittiegel zugesellt. Säuren, mit Ausnahme von siedender Salpetersäure, greifen nicht an. In der Kälte leitet das Bor den elektrischen Strom sehr wenig; der spezifische Widerstand ist etwa  $10^{12}$  mal so groß wie der des Kupfers, aber bei mittlerer Temperatur fällt der Widerstand für je  $16^0$  Temperatursteigerung um den halben Wert (E. Weintraub).



Die Härte von kristallisiertem Bor steht nur hinter der des Diamanten etwas zurück, doch sind die Kristalle blättrig spaltbar und deshalb zu zerbrechlich, als daß sie für Härtezwecke einstweilen in Betracht kämen. Selbst bei 2000° findet an der Luft keine Oxydation statt; Chlorgas sowie Alkalihydroxyde greifen bei hohen Temperaturen energisch an, desgleichen Kaliumbisulfat und Phosphorsäure bei Rotglut.

### Borsäure, $B(OH)_3$ .

Aus der Borsäure des Handels, z. B. aus dem Sassolin oder aus der mit Salzsäure gefällten Boraxlösung, erhält man durch Umkristallisieren in Wasser weiße, schuppige, schwach perlglänzende, durchscheinende, biegsame, fettig anzufühlende sechseitige Blätter des monosymmetrischen Systems von der Zusammensetzung  $B(OH)_3$ , die sich in 100 Tln. Wasser lösen bei 0° zu 1,95, bei 20° zu 4,0, bei 80° zu 17, bei 102° zu 29 Tln. Mit Wasserdämpfen ist diese Säure, wie schon beim natürlichen Vorkommen erwähnt wurde, in beträchtlichem Maße flüchtig. Die wässrige Lösung hat einen ganz schwach säuerlichen Geschmack, färbt Lackmus in kaltgesättigter Flüssigkeit weinrot, in heißgesättigter zwiebelrot und ordnet sich nach der elektrischen Leitfähigkeit hinsichtlich der Säurestärke zwischen Schwefelwasserstoff und Blausäure ein. Wahrscheinlich erfolgt die sehr geringfügige elektrolytische Dissoziation nach dem Schema:



Diese sehr schwach saure Natur der Borsäure wird außerordentlich verstärkt durch Zusatz von Glycerin, wobei eine ziemlich starke einbasische Glycerinborsäure entsteht, die man mit Alkalilaugen und Phenolphthalein als Indikator titrieren kann (Jörgensen). Macht man z. B. eine wässrige Borsäure- und daneben eine wässrige Glycerinlösung mit Natronlauge deutlich alkalisch, so daß beide Flüssigkeiten durch Phenolphthalein gerötet werden, und mischt dann diese Lösungen, so verschwindet die Rotfärbung sofort, und man muß eine ziemlich beträchtliche Menge Natronlauge, nämlich auf 1 Mol Borsäure 1 Äquivalent Lauge, zusetzen, damit die Rötung wieder erscheint. Nach A. Grün enthält die Glycerinborsäure auf 1 Mol Borsäure 2 Mol Glycerin gebunden. Außer Glycerin vermögen auch andere mehrfach hydroxylierte organische Stoffe die Stärke der Borsäure zu erhöhen, z. B. Mannit, Gallussäure, 1-, 2-Dioxy-naphthalin usw.

Auch mit reduziertem Indigo (Indigoweiß) verbindet sich die Borsäure zu einem Anlagerungs- oder esterartigen Produkt. Mit Äthyl- oder Methylalkohol entstehen besonders in Gegenwart von etwas Schwefelsäure oder Salpetersäure flüchtige Borsäureester, z. B.  $B(OCH_3)_3$  oder  $B(OC_2H_5)_3$ , die mit grün gesäumter Flamme brennen. Hierauf beruht ein Nachweis der Borsäure. Besonders charakteristisch ist die braunrote, nach dem Trocknen orangerote Färbung von Curcemapapier durch salzsaure Borsäurelösung. Bringt man das so gefärbte Papier mit Ammoniak in Berührung, so tritt eine intensiv schwarzblaue Farbe auf. Diese Reaktion beruht auf der Verbindung der Borsäure mit dem organischen Farbstoff der Curcuma.



Da die Borsäure bei Ausschluß von Wasserdämpfen kaum flüchtig ist, vermag sie in der Hitze auch die stärksten Säuren auszutreiben. So zersetzt sie bei Rotglut Chlornatrium unter Bildung von Metaborat,  $\text{BO}_2\text{Na}$ , und Verflüchtigung von Chlorwasserstoff oder Chlor (letzteres in Gegenwart von Luft), worauf die Anwendung von Borsäure zu Glasierungszwecken teilweise beruht.

Bei  $107^\circ$  entsteht aus der Orthoborsäure die Metaborsäure,  $\text{BO}_2\text{H}$ , und hieraus bei  $140^\circ$  die Pyro- oder Tetraborsäure,  $\text{B}_4\text{O}_7\text{H}_2$ . Von dieser letzteren leiten sich zumeist die aus wässerigen Lösungen erhaltenen borsauen Salze, die Borate ab, wie besonders der Borax,  $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Beim Erhitzen mit Phosphorsäure geht die Borsäure in das glühbeständige Borylphosphat,  $\text{PO}_4\text{B}$ , über (Mylius).

**Verwendung.** Borsäure und Borax wirken desinfizierend, ohne ätzende Eigenschaften, und werden deshalb in der Medizin als 3proz. Lösungen bei katarrhalischen Erkrankungen der Augen und des Rachens, ferner als Borwatte sowie als Streupulver gegen die Fäulnis von Fußschweiß angewendet. Auch zum Konservieren von Fleisch dient Borsäure, was besonders für die Ernährung der Arbeiter in den nahrungsmittelarmen Salpeterlagern von Chile, sowie in den Gold- und Diamantfeldern von Alaska und Südafrika von Bedeutung ist. In Deutschland hat man den Vertrieb von Borsäurefleisch verboten, weil Borsäure bei dauernder Zufuhr schädlich wirken soll, was aber wohl mit Recht bestritten wird. Neuerdings gelangen mit Borsäure konservierte Krabben, Garnelen, Fische u. dgl. in den Handel, ohne daß sich berechnigte Bedenken dagegen erhoben hätten.

Im Schmelzfluß geht die Borsäure in das Anhydrid,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , über, eine durchsichtige, farblose, sehr harte amorphe Masse (glasige Borsäure), die als Entwässerungsmittel dient, hauptsächlich aber wie der Borax selbst, wegen der Fähigkeit, Metalloxyde zu lösen, als Lötmittel und bei Hüttenprozessen, z. B. beim Kupferschmelzen in Südamerika, sowie als Gußstahl-Schweißpulver (8 Tle. Borax, 1 Tl. Salmiak, 1 Tl. Blutlaugensalz, 5 Tle. Kolophonium) verwendet wird.

In der Glasfabrikation ersetzt Borsäure zum Teil die Kieselsäure und erhöht den Glanz des Glases (Straß) sowie die Beständigkeit gegen Temperaturwechsel (Gasglühlichtzylinder, Jenaer Gerätéglass) und hindert das Entglasen. Auch zum Glasieren von Steingut- und Fayencewaren sowie zum Emaillieren eiserner Gebrauchsgegenstände setzt man Borax den entsprechenden, meist durch Zinndioxyd getrübbten Glasflüssen zu, wobei noch die schönen Färbungen, die Borax und die borsäurehaltigen Gläser durch Kupferoxyd, Kobaltoxyd, Uranoxyd usw. erlangen, zur Geltung kommen. Im Laboratorium benutzt man die Boraxperle zur Erkennung solcher färbender Metalloxyde.

Auch in der Gerberei dient Borax zum Vorbereiten der Häute; in der Weißwarenappretur und bei der Verfertigung von Dochten für Stearin- und Paraffinkerzen wird Borsäure gebraucht, um die Stoffe zu steifen.



Neuerdings werden erhebliche Mengen von Perboraten als Wasch- und Desinfektionsmittel dargestellt, indem man auf Borsäure oder Borate Alkaliperoxyde, wie Natriumperoxyd,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , oder Wasserstoffperoxyd wirken läßt. Diese Perborate, wie  $\text{BO}_3\text{Na} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , und Perborax,  $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , sind beständiger als Wasserstoffperoxyd, zudem als feste Präparate handlicher und zeigen in Lösung die kombinierte Wirkung der schwach alkalischen Borate mit der des Wasserstoffperoxyds.

### Verbindungen

#### von Bor mit den Halogenen und anderen Nichtmetallen.

Bortrichlorid,  $\text{BCl}_3$ , entsteht aus Bor und Chlorgas bei Rotglut, desgleichen aus Bor und Chlorwasserstoffgas, sowie bei der Einwirkung von Chlor auf ein glühendes Gemenge von Borsäureanhydrid und Kohle als farblose leicht bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Siedep.  $+12,4^0$  (753 mm) und dem spez. Gew. 1,43 bei  $+4^0$ . Aus der Dampfdichte ergibt sich das Mol.-Gew. 117,5, hieraus die Formel  $\text{BCl}_3$  und weiterhin unter Berücksichtigung des Äquivalentgewichts von Bor = 3,66 das Atomgewicht des Bors.

Mit Wasser spaltet sich das Trichlorid schnell in Salzsäure und Borsäure unter starker Wärmeentwicklung (79 Cal. für 1 Mol). Das analoge Tribromid,  $\text{BBr}_3$ , siedet bei  $+90^0$  (730 mm).

Borfluorid,  $\text{BF}_3$ , erhält man durch Zusammenschmelzen von Borsäureanhydrid mit Calciumfluorid als farbloses Gas, das erst bei  $-110^0$  unter starkem Druck sich verflüssigen läßt. Wasser zersetzt in Borfluorwasserstoffsäure  $\text{BF}_4\text{H}$  und Borsäure.

Erstere  $\text{BF}_4\text{H}$  entsteht auch direkt aus Borsäure und Flußsäure und ist gegen Wasser beständig. Sie ist eine starke Säure, deren Salze meist sehr leicht löslich sind. Nur das Kaliumsalz,  $\text{BF}_4\text{K}$ , fällt aus wässriger Lösung als gallertiger Niederschlag, der, aus Wasser umkristallisiert, glänzende Kristalle bildet.

Borsulfid,  $\text{B}_2\text{S}_3$ , aus Bor und Schwefeldampf oder aus Borsäure und Schwefelkohlenstoff bei höherer Temperatur dargestellt, bildet seidenglänzende farblose Kriställchen, die mit Wasser sofort in Borsäure und Schwefelwasserstoff zerfallen.

Borstickstoff, BN, bildet sich unter den verschiedensten Bedingungen, so beim Weißglühen von amorphem Bor im Stickstoff, in Ammoniak oder irgendwie stickstoffhaltigen Gasen, desgleichen beim Glühen von Borax mit Salmiak, Ferrocyankalium, Cyankalium, Harnstoff. Von Borsäureanhydrid und Zuckerkohle wird Stickstoff schon bei  $1300^0$ , sehr schnell bei  $1500^0$  zu Borstickstoff gebunden (A. Stähler). Am reinsten erhält man den Borstickstoff aus Bortrichlorid und trockenem Ammoniak beim Durchleiten durch eine glühende Röhre (Martius) oder aus Borbromid mit flüssigem Ammoniak, wobei zunächst Boramid,  $\text{B}(\text{NH}_2)_3$ , dann Borimid,  $\text{B}_2(\text{NH})_3$ , und bei  $750^0$  BN entsteht (Stock).

Der Borstickstoff ist ein weißes, amorphes, talkähnlich sich anführendes Pulver, das beim Erhitzen in Luft, Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefelwasserstoff unverändert bleibt, in Berührung mit einer Flamme aber hellgrün leuchtet, weil die Wasserdämpfe (sowie auch flüssiges Wasser bei  $200^0$ ) die Spaltung in Borsäure und Ammoniak bewirken. Beim Schmelzen mit Kaliumcarbonat entstehen Kaliumborat und -cyanat.

Borcarbid,  $\text{B}_3\text{C}_2$ , wurde von Mühlhäuser durch elektrisches Schmelzen von Borsäureanhydrid und Kohle als graphitähnliche schwarze Masse erhalten.  $\text{B}_6\text{C}$  wurde von Moissan auf demselben Wege sowie durch Auflösen

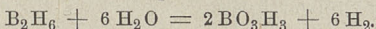


von Bor und Kohlenstoff in Eisen, Silber oder Kupfer im elektrischen Ofen dargestellt als schwarze glänzende Kristalle, die gegen Chlor, Sauerstoff, Säuren äußerst beständig und so hart sind, daß sie Diamanten polieren können.

### Borwasserstoffverbindungen und Hypoborate.

Reduziert man Bortrioxyd mit überschüssigem Magnesium, so entsteht ein Magnesiumborid, aus dem A.<sup>5</sup> Stock die Hydride  $B_2H_6$  und  $B_4H_{10}$  isolierte, die nicht, wie die bisherigen Verbindungen, dreiwertiges, sondern vierwertiges Bor enthalten und sich demgemäß formal den Silicium- und den Kohlenwasserstoffen anschließen.

$B_2H_6$ , Diboran, farbloses Gas von widerlichem, an Schwefelwasserstoff erinnerndem Geruch, Siedep.  $-88^\circ$  (760 mm), Schmelzp.  $-169^\circ$ , ist gegen mäßige Temperaturänderungen beständig, aber bei Glühhitze in feste Borwasserstoffe spaltbar. Entzündet sich an der Luft nur im Gemenge mit anderen Borwasserstoffen, Wasser spaltet sofort nach:



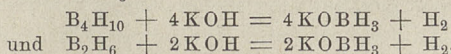
Feuchter Sauerstoff entzündet das Diboran schon bei  $-120^\circ$ , bei der Bromierung entstehen die Endglieder  $B_2H_5Br$  und  $BBr_3$ , während die mittelbromierten Glieder sich in die wasserstoffreichere Verbindung einerseits und in die bromreichste andererseits spalten.

Das Monobromid,  $B_2H_5Br$ , vom Schmelzp.  $-104^\circ$  zerfällt schon bei Zimmertemperatur ziemlich schnell, wobei unter anderem Wasserstoff,  $B_2H_6$  und  $BBr_3$  entstehen. Mit Wasser erfolgt vollständiger Zerfall nach:  $B_2H_5Br + 3H_2O = B_2O_3 + HBr + 5H_2$ .

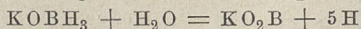
$B_4H_{10}$ , Tetraboran, ist eine farblose Flüssigkeit vom Siedep.  $+16$  bis  $17^\circ$ , besitzt einen widerlichen, Kopfschmerzen erregenden Geruch. Zerfällt bei gewöhnlicher Temperatur langsam in feste, gelbliche Produkte, die bei  $400^\circ$  in Bor und Wasserstoff übergehen, daneben entsteht das Diboran und wahrscheinlich auch ein Hexaboran,  $B_6H_{12}$ , vom Siedep. gegen  $100^\circ$  als farblose selbstentzündliche Flüssigkeit von äußerst unangenehmem Geruch, die mit Alkalien sofort Wasserstoff entwickelt. Bei  $+126^\circ$  entsteht aus dem Tetraboran der im Vakuum sublimierbare feste ungesättigte Borwasserstoff  $B_{10}H_{14}$  in farblosen Nadeln vom Schmelzp.  $+99,5^\circ$ . Dieser kann aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert werden, wird von Natronlauge mit intensiv gelber Farbe gelöst, von Wasser nicht angegriffen. Auch ein intensiv gelber Borwasserstoff  $B_5H_4$  wurde beobachtet.

Das Tetraboran,  $B_4H_{10}$ , wird von Brom oder Chlor weit langsamer angegriffen als das Diboran, lagert kein Halogen an und verhält sich demnach wie eine gesättigte Verbindung. Bei längerer Einwirkung von Halogen erfolgt schrittweise Substitution von Wasserstoff gegen Halogen, indem kristallisierte Produkte von hohem Schmelzpunkte entstehen, die von Wasser nur langsam angegriffen werden und mit Natronlauge gelbliche reduzierend wirkende Lösungen liefern.

Auf sehr konzentrierte Kalilauge wirken die Borane unter Bildung von Hypoboraten, wie  $KOBH_3$ :



Das Kaliumhypoborat,  $KOBH_3$ , bildet weiße, lockere, filzige Kriställchen, die an der Luft zu einer Wasserstoff abspaltenden Flüssigkeit zerfließen. Dieser Zerfall erfolgt nach der Gleichung:



und vollzieht sich in saurer Lösung momentan. Die Lösungen von Silber-, Wismut-, Quecksilber-, Arsen-, Antimonsalzen liefern mit dem Hypoborat



sofort die metallischen Fällungen. Aus Kupfersulfatlösung fällt dunkelbrauner Kupferwasserstoff, aus Nickelsalz das schwarze Nickelborid,  $\text{Ni}_2\text{B}$ . In der Hitze zerfällt trockenes Hypoborat in Borat, Kalium und Wasserstoff. Die Struktur dürfte am besten durch die Formel  $\text{KO}-\text{B}\equiv\text{H}_3$  ausgedrückt werden.

Wie die Zusammensetzung der Borane, des Hypoborats und namentlich auch die Existenz des Monobromids,  $\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$ , lehrt, wirkt das Bor gegen den elektropositiven Wasserstoff als vierwertiges Element, doch reicht diese Affinität nicht aus, um ein einfaches Tetrahydrid,  $\text{BH}_4$ , zu ermöglichen. Daß aber das Bor über die bisher angenommenen drei Valenzen hinaus noch weitere Affinität äußern kann, beweist die Selbstentzündlichkeit der bekannten Bortrialkyle  $\text{BR}_3$ .

In der Empfindlichkeit gegen Temperatursteigerungen sowie gegen Sauerstoff und Wasser schließen sich die Borane an die Silane eng an, obwohl das Bor gegen Sauerstoff und Halogene nicht wie das Silicium vierwertig, sondern dreiwertig ist.



## Dritter Teil.

### Metalle.

Überblicken wir die im vorausgehenden Teil beschriebenen Nichtmetalle, so fällt uns die Vielseitigkeit der Erscheinungen dieser Gruppe von Elementen auf. So bieten die gasförmigen Elemente Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff gegenüber dem Schwefel, dem Phosphor, dem Kohlenstoff, dem Silicium und den Halogenen, abgesehen von den chemischen Eigenschaften, rein äußerlich so verschiedenartige Merkmale, und auch die bei gewöhnlicher Temperatur festen oder flüssigen nichtmetallischen Elemente unterscheiden sich so auffällig voneinander, daß wir zunächst kein gemeinsames Kriterium dieser Grundstoffe herausfinden. Dazu kommt noch die Fähigkeit mancher Nichtmetalle, in allotropen Modifikationen aufzutreten, die untereinander äußerlich so verschieden sein können, daß sie nur auf Grund chemischer Umsetzungen als Erscheinungsformen desselben Elementes zu erkennen sind. Man vergleiche z. B. Diamant, Graphit und amorphe Kohle, farblosen und dunkelroten Phosphor miteinander, um die Vielseitigkeit im Habitus der Nichtmetalle sich zu vergegenwärtigen.

Dagegen bieten die Metalle ein auffallend eintöniges, gleichförmiges äußeres Gepräge, und der metallische Zustand ist vom nichtmetallischen, abgesehen von einigen wenigen Zwischenformen, scharf abge sondert. Diese Abgrenzung zeigt sich besonders charakteristisch darin, daß zwar die Metalle untereinander sich sehr häufig zu homogenen Mischungen, Legierungen vereinigen, nicht aber mit den nichtmetallischen Stoffen. Wir kennen für kein Metall ein nichtmetallisches Lösungsmittel, das Metalle ohne offensichtliche chemische Einwirkung zu lösen vermag und aus dem das Metall durch einfache Kristallisation wieder zu gewinnen ist, und ebenso wenig sind aus einer metallischen und einer nichtmetallischen Substanz gebildete isomorphe Gemenge bekannt. Geht z. B. das nichtmetallische, amorphe, rote Selen in das kristalline, metallische, schwarze Selen über, so geht damit die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff verloren; dasselbe gilt für gelbes nichtmetallisches Arsen gegenüber dem grauen Metall.

Als wichtiges physikalisches Kriterium des metallischen Zustandes ist die elektrische Leitfähigkeit allbekannt. Die Metalle sind Leiter erster Klasse, d. h. sie leiten den elektrischen Strom ohne gleich-



zeitigen Transport von Materie, während die Lösungen nichtmetallischer Verbindungen oder von Verbindungen der Metalle mit den Nichtmetallen Leiter zweiter Klasse sein können, die den Stromübergang in dem Maße vermitteln, als sie selbst dadurch zersetzt, elektrolysiert werden. Demgemäß steigt die Leitfähigkeit von Leitern zweiter Klasse mit der Temperatur bedeutend an, während die metallische Leitfähigkeit umgekehrt mit sinkender Temperatur wächst und bei den tiefsten Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunktes, wo die elektrolytische Leitung fast aufhört, ganz enorm hohe Werte annimmt. So leitet z. B. das Blei unter Kühlung mit flüssigem Wasserstoff den Strom, ohne meßbaren Widerstand zu bieten.

Mit der metallischen Leitung steht im engsten Zusammenhang die Undurchsichtigkeit der Metalle, die bekanntlich nur in allerdünnsten Schichten das Licht teilweise durchscheinen lassen (s. bei Gold). Selbst gegen die außerordentlich schnellen elektrischen Schwingungen, die wir als Licht wahrnehmen, sind die Metalle noch so vollkommene Leiter, daß die elektrischen Quanten weggeführt werden, ohne den zur Fortpflanzung des Schwingungszustandes erforderlichen elastischen Widerstand zu finden. Auch der für die Metalle in kristallisierter oder wenigstens kompakter Form charakteristische Glanz hängt mit der Undurchsichtigkeit und der metallischen Leitfähigkeit zusammen.

Für die meisten Metalle im festen Zustande gilt die Regel von Dulong und Petit, wonach das Produkt aus spezifischer Wärme und Atomgewicht gleich ist der Konstanten 6,4:

$$\text{Spez. Wärme} \times \text{Atomgewicht} = 6,4.$$

So ist z. B. bei Zimmertemperatur die spezifische Wärme von Silber zu 0,057, von Blei zu 0,031, von Gold zu 0,0324, von Nickel zu 0,11, von Magnesium zu 0,25 gefunden worden, woraus sich die Atomgewichte zu 112, 207, 197, 58, 26 ergeben, die mit den aus chemischen Umsetzungen abgeleiteten Atomgewichten 107,9 für Silber, 207,2 für Blei, 197,2 für Gold, 58,7 für Nickel, 24,3 für Magnesium so nahe übereinstimmen, daß hierin ein äußerst wertvolles Hilfsmittel geboten ist, um aus dem auf rein analytischem Wege genauestens zu bestimmenden Äquivalentgewicht das Atomgewicht zu erschließen. Denn die Elemente verbinden sich untereinander atomweise, d. h. ein, zwei, drei oder auch mehr Atome eines Elementes verbinden sich mit einer ganz bestimmten Anzahl von Atomen eines anderen Elementes (s. Gesetz der konstanten und der vielfachen Proportionen), so daß die an ein einwertiges Atom gebundene Menge eines Elementes, nämlich das Äquivalentgewicht, in einfachem Zahlenverhältnis zum Atomgewicht stehen muß. Letzteres ist das ein-, zwei-, drei- oder sonst ganzzahlige Vielfache zum Äquivalentgewicht. Dieses wurde z. B. für Silber aus der Zusammensetzung des Chlorsilbers zu 107,9 gefunden. Das Atomgewicht des Silbers kann zunächst irgendein ganzzahliges Multiplum hiervon sein. Der Vergleich mit dem nach Dulong und Petit mit nur annähernder Genauigkeit er-



mittelten Atomgewicht 112 zeigt, daß nur der einfache und nicht ein vielfacher Wert des Äquivalentgewichtes als Atomgewicht zu setzen ist. Beim Gold ergibt sich aus der Analyse des Chlorids das Äquivalentgewicht zu 65,73; um dem Atomgewicht nach Dulong und Petit = 197 möglichst nahe zu kommen, bleibt von ganzen Zahlen als Faktor nur 3 übrig, und das genaue auf das Äquivalentgewicht basierte Atomgewicht ist demnach  $3 \times 65,73 = 197,2$ .

Auf diese Weise hat man für die meisten Metalle die Atomgewichte bestimmt, und es ist von besonderem Vorteil, daß gerade diejenigen Metalle, welche keine leichter flüchtigen Verbindungen bilden, aus deren Dampfdichte man Molekulargewicht und Atomgewicht ableiten könnte, bei gewöhnlicher Temperatur am genauesten der Regel von Dulong und Petit folgen.

Bei Beryllium dagegen, dessen spezifische Wärme bei  $+15^{\circ}$  0,4 beträgt, würde man aus dieser Regel ein Atomgewicht von ungefähr 16 finden, während die Dampfdichte des Berylliumchlorids zum Atomgewicht 9,1 führte, welcher Wert auch mit der Stellung des Berylliums zu den anderen Elementen (s. periodisches System) in Einklang zu bringen ist.

Wenn die Gültigkeit der Regel von Dulong und Petit bei Metallen mit kleinerem Atomgewicht unsicher wird, so versagt sie bei den Nichtmetallen bei gewöhnlicher Temperatur meist vollkommen, insbesondere bei Bor, Kohlenstoff, Silicium. Diese Elemente zeigen viel zu kleine spezifische Wärmen, doch hat H. F. Weber 1875 nachgewiesen, daß hier die spezifische Wärme mit der Temperatur stark zunimmt und sich dem von der Dulong-Petitschen Regel geforderten Werte nähert.

Verdampft man ein Metall, so verschwinden die im vorausgehenden gegebenen Kennzeichen des metallischen Zustandes; Metaldämpfe mischen sich ohne weiteres mit anderen Gasen, zeigen keine metallische Leitfähigkeit mehr und sind auch öfters gefärbt, doch stets durchsichtig.

Die metallischen Formen sind demnach an den festen und an den flüssigen Aggregatzustand gebunden.

**Wesen des metallischen Zustandes.** Wie man aus dem gleichartigen Verhalten der Gase gegen Änderungen des Druckes und der Temperatur auf eine gleichartige Struktur geschlossen hat, die in der Hypothese von Avogadro (s. unter Sauerstoff und Wasserstoff) den besten Ausdruck fand, so können wir auch die gemeinsamen Eigentümlichkeiten des metallischen Zustandes auf den übereinstimmenden gleichförmigen Bau dieser chemisch sonst so verschiedenen Elemente zurückführen.

Fassen wir zunächst die Regel von Dulong und Petit in eine verständlichere Form, indem wir sie so ausdrücken: Die Atomwärme von im festen Aggregatzustande befindlichen Metallen ist annähernd gleich groß und beträgt stets 6,4, so ergibt sich, daß die Atome der verschiedenen Metalle den gleichen Grad gegenseitiger Unabhängigkeit



voneinander besitzen, damit jedes Atom ungestört von den umgebenden Atomen lediglich seiner eigenen Masse entsprechend von der zugeführten Wärmeenergie beeinflusst werden kann. Die Wärme besteht in einem Bewegungszustande der Moleküle und Atome, und der Temperaturgrad ist proportional der Energie dieser Bewegungen  $= k \frac{m}{2} v^2$ , wo  $k$  die betreffende Konstante,  $m$  die Masse und  $v$  die Geschwindigkeit der Bewegung bedeutet.

Die Atomwärme ist danach die Energiemenge, die man einem Atom zuführen muß, damit seine Bewegungsenergie den einem Temperaturgrade entsprechenden Zuwachs erfährt. Wären die Atome in den verschiedenen Metallen verschieden gebunden, so könnte dieser Betrag nicht derselbe sein und mithin die Regel von Dulong und Petit nicht gelten.

Worin der gleiche Grad gegenseitiger Unabhängigkeit der Metallatome besteht, ergibt sich aus den Molekulargewichtsbestimmungen, die Ramsay, Tammann, Heycock und Neville mit Hilfe der Gefrierpunktserniedrigung von metallischen Lösungen ausgeführt haben. Sie fanden, daß Zinn sich rein abscheidet aus Legierungen mit Natrium, Aluminium, Indium, Kupfer, Zink, Silber, Cadmium, Gold, Quecksilber, Thallium, Blei, Wismut und daß das Molekulargewicht dieser Metalle in den flüssigen Schmelzen so groß ist wie das Atomgewicht, daß also die Moleküle aus einzelnen Atomen bestehen.

Natrium scheidet sich rein ab aus Schmelzen, welche Gold, Thallium, Quecksilber und Blei enthalten, und diese Metalle sind in dem Natrium in Form einzelner Atome gelöst. Auch Wismut scheidet sich aus den Legierungen mit den meisten Metallen rein aus, und man darf für Blei, Thallium, Quecksilber, Zinn, Palladium, Platin, Gold, Cadmium, Natrium, Silber die Bildung einatomiger Moleküle in diesem Lösungsmittel folgern.

In geschmolzenem Cadmium sind als einatomige Moleküle gelöst Antimon, Platin, Wismut, Zinn, Natrium, Blei, Thallium, desgleichen in geschmolzenem Blei die Metalle Gold, Palladium, Silber, Platin, Kupfer, oder in geschmolzenem Thallium auch Gold, Silber, Platin, und endlich in geschmolzenem Zink die Metalle Zinn, Wismut, Thallium, Blei, Antimon, Magnesium.

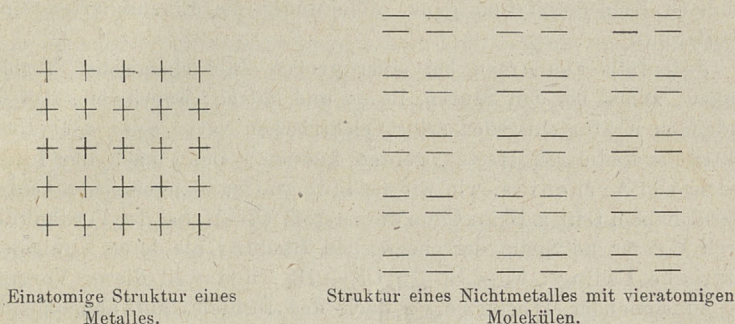
Diese aus dem Lehrbuch von Nernst, Theoretische Chemie, 5. Auflage, S. 403, entnommene Zusammenstellung läßt im Verein mit dem Nachweis, daß Quecksilber, Cadmium, Zink auch im Dampfzustande einatomige Moleküle bilden, mit Sicherheit erkennen, daß die Metalle zum Unterschied von den Nichtmetallen eine einatomige Struktur besitzen, aus der sich die Unabhängigkeit der einzelnen Atome bei Steigerung der Temperatur im Sinne der Regel von Dulong und Petit verstehen läßt.

Dagegen bestehen die Moleküle der Nichtmetalle mit Ausnahme der später zu besprechenden Edelgase aus 2, 4, 6 oder 8 At., wie wir dies bei den Elementen Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Phosphor, Arsen,



Schwefel, Selen schon bemerkt haben, und es läßt sich der Unterschied zwischen dem metallischen und dem nichtmetallischen Zustande schematisch durch folgendes Bild veranschaulichen.

Fig. 88.



**Elektroaffinität der Metalle.** Bei der elektrolytischen Dissoziation, wie wir sie schon bei den Säuren (s. Salpetersäure) und bei den Basen (s. Ammoniak) kennen lernten, tritt an Stelle der chemischen Bindung eine elektrische Ladung, was wir durch Zufügung von + bzw. ' kennzeichneten, z. B.  $\text{NO}_3\text{H} \rightleftharpoons \text{NO}_3' + \text{H}^+$ , und die Produkte dieser Dissoziation, die Ionen, enthalten am positiven Ion eine gleich große positive Ladung wie am negativen Ion eine negative. Schon hier zeigte sich eine spezifische Affinität der Säurereste oder der Halogenatome zur negativen Elektrizität und der basischen Teile, wie Ammonium,  $\text{NH}_4$ , zur positiven Elektrizität. Die Metalle bilden ausnahmslos nur positiv geladene Ionen, sofern sie nicht mit Sauerstoff oder Halogen zu komplexen Ionen vereinigt sind, und man muß deshalb den Metallen eine ausgeprägte Affinität zur positiven Elektrizität zusprechen.

Schon Berzelius hat das verschiedene Verhalten materieller Gebilde gegen die Elektrizität verschiedenen Vorzeichens in seiner vollen Bedeutung erkannt und darauf seine dualistische Theorie der Bindungen begründet. Er teilte die Atome und Atomgruppen in elektropositive und elektronegative, je nachdem sie bei der Elektrolyse am negativen oder positiven Pol der Voltaschen Säule abgeschieden werden, und nahm an, daß das Wesen der chemischen Bindung rein elektrischer Natur sei, derart, daß die positive Ladung des einen Teiles die negative Ladung des anderen Teiles anziehe und so den Zusammenhang der entgegengesetzt polaren Bestandteile im Molekül bewirke.

Gegen diese dualistische Auffassung des Bindungszustandes wurde aber besonders von Dumas geltend gemacht, daß man in den Kohlewasserstoffen, z. B. im Methan,  $\text{CH}_4$ , den elektropositiven Wasserstoff schrittweise durch das elektronegative Chlor ersetzen kann, wonach es scheint, als sei das Kohlenstoffatom gleichgültig gegen den elektrochemischen Charakter der zu bindenden Elemente. Dies ist aber nicht richtig; denn die mit Halogen substituierten Kohlenstoffverbindungen



zeigen zwar im Vergleich mit den sonstigen Halogeniden eine auffallende Trägheit gegenüber hydrolysierenden Einflüssen, sind aber doch in ihren Bindungen weit reaktionsfähiger als ein Kohlewasserstoff. In besonderen Fällen, wie z. B. im Triphenylmethyl,  $(C_6H_5)_3C \dots$ , hat das hier hervor gehobene Kohlenstoffatom ganz offenkundig die Eigenschaften eines Metallatoms.

Jedenfalls kann man bei einer großen Zahl chemischer Verbindungen, zumal bei den Säuren, Basen und Salzen, annehmen, daß die bindenden Kräfte entweder selbst elektrischer Natur seien oder durch elektrische Ladungen ersetzt werden können. Denn nach der Ionen theorie von Arrhenius, wie wir sie in ihren Grundzügen schon kennen gelernt haben, tritt z. B. im Chlorwasserstoff,  $Cl-H$ , bei der Verdünnung durch Wasser an Stelle der chemischen Bindung als deren Äquivalent elektrische Ladung:  $Cl-H \rightleftharpoons Cl' + H^+$ , und weil dieser Vorgang mit zunehmender Wassermenge nach der rechten, mit abnehmender nach der linken Seite der Gleichung hin sich allmählich verschiebt, ohne eine plötzliche Unterbrechung zu erfahren, so läßt sich kein Anzeichen dafür finden, daß zwischen der chemischen Bindung und dem Zustande elektrischer Ladung ein wesentlicher Unterschied sei. Auch hat Hantzsch an gefärbten Ionen, wie z. B. an denen der Chloroplatinsäure oder des Bichromats, nachgewiesen, daß die Lichtabsorption der nicht dissoziierten Moleküle dieselbe ist wie die der Ionen. Nun ist aber die Lichtabsorption und die dadurch bedingte Farbe chemischer Verbindungen außerordentlich stark abhängig von Änderungen in der Konstitution der Moleküle, und man müßte erwarten, daß beim Übergang der chemischen Bindung in den Ladungszustand der Ionen eine mindestens deutliche Änderung der Farbe eintrete, wenn hierbei ein Wechsel in der Form der bindenden Energie einsetzen würde.

Wir nehmen im folgenden an (s. auch unter Ionentheorie beim Wasser), daß nur elektrische Ladungen den Zusammenhang der elektrisch dissoziierbaren Teile bewirken, so daß z. B. auch im festen Chlornatrium elektrische Ladungen vorhanden sind:  $Na^+ Cl'$ , und daß das Wasser als Dielektrikum von besonders großer Wirksamkeit (Dielektrizitätskonstante, s. bei Wasser) die elektrostatische Anziehung zwischen den Atomen so weit vermindert, daß hierdurch die entgegengesetzt geladenen Atome die Bewegungsfreiheit der Ionen erlangen. Es wird sich zeigen, daß diese einfache Annahme eine klarere Übersicht und ein tieferes Verständnis der Tatsachen ermöglicht als die bisher übliche Voraussetzung einer besonderen, dem Wesen nach durchaus unverständlichen chemischen Bindung. Diese mag man als Incognitum vorläufig beibehalten in den Fällen, wo eine elektrolytische Dissoziationsmöglichkeit bisher nicht nachgewiesen werden konnte.

Über das Wesen der Elektrizität hat sich nach dem Vorgange von Faraday und Helmholtz neuerdings besonders durch Drude eine Auffassung geltend gemacht, die man der Lehre von den chemischen Atomen an die Seite stellen muß.



Das erste Faradaysche Gesetz lautet: durch denselben elektrischen Strom werden bei verschiedenen Elektrolyten in derselben Zeit gleich viel Valenzen gelöst; oder die durch denselben Strom abgeschiedenen Mengen verschiedener Ionen verhalten sich wie deren Äquivalentgewichte. Um nun 1 g Äquivalent irgendeines Stoffes abzuscheiden, bedarf es stets derselben Elektrizitätsmenge von 96500 Coulomb, die man deshalb auch die Valenzladung nennt. Um sich einen Begriff von dieser gewaltigen, auf geringen Stoffmengen konzentrierten Elektrizitätsmenge zu machen, bedenke man, daß ein Blitzschlag, der auf eine Strecke von etwa 300 m aus der Wolke zur Erde fährt, höchstens 270 Coulomb, meist nur gegen 150 Coulomb befördert.

Demnach besitzen die Quanten freier Elektrizität, welche die Ionen aufzunehmen imstande sind, eine ebenso unveränderliche Größe, wie wir es von den Atomen der chemischen Elemente annehmen, und wir können der Elektrizität selber eine atomistische Struktur zuschreiben, also die Existenz positiver und negativer Elementarteilchen voraussetzen, die wir Elektronen nennen.

Die negativen Elektronen kennen wir frei von wägbarer Materie in den von Hittorf entdeckten Kathodenstrahlen, die mit großer Geschwindigkeit im elektrischen Kraftfeld sich bewegen und durch den Aufprall an den Glaswänden diese zu grünem Leuchten erregen und die nach außen tretenden Röntgenstrahlen auslösen. Stellt man in die Bahn dieser frei bewegten Elektronen ein Stück künstlichen Rubin, so leuchtet dieser mit prachtvoll rotem Licht, das Mineral Kuntzit mit goldgelbem Licht, kristallisiertes Schwefelzink, je nach der Natur seiner Beimengungen, mit orange, grünem oder blauem Licht, und die Vorführung dieser prächtigen Erscheinungen sowie der Ablenkbarkeit der Kathodenstrahlen im Magnetfelde bildet eines der schönsten Kapitel der modernen Experimentalphysik <sup>1)</sup>.

Bei Entladungspotentialen von 3000 bis 14000 Volt erreicht die Geschwindigkeit der negativen Elektronen  $0,31 - 0,68 \times 10^{10}$  cm/sec, d. h.  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{4}$  der Lichtgeschwindigkeit. Die  $\beta$ -Strahlen der radioaktiven Stoffe bestehen aus freien fortgeschleuderten negativen Elektronen von maximal  $2,8 \times 10^{10}$  cm/sec, also nahezu voller Lichtgeschwindigkeit ( $= 3 \times 10^{10}$  cm/sec).

Weil die negativen Elektronen durch elektrostatische Kräfte in den Kathodenstrahlen oder durch inneratomistische Vorgänge in den radioaktiven Stoffen fortgeschleudert werden und sich dann im Vakuum mit konstanter Geschwindigkeit bewegen, muß man ihnen eine gewisse Trägheit und damit eine Masse zuschreiben. Letztere beträgt ungefähr  $\frac{1}{2000}$  von der Masse eines Wasserstoffatoms; da aber bei größeren Geschwindigkeiten der Einfluß magnetischer und elektrostatischer Ablenkung sich ändert, ist diese Masse nicht konstant, sie nimmt bei größeren Geschwindigkeiten stark zu und beruht wahrscheinlich nur auf einer elektromagnetischen Beeinflussung von seiten des Lichtäthers. Die Masse der negativen Elektronen ist demnach nicht ponderabler Natur.

<sup>1)</sup> Siehe besonders Lehrbuch der Physik von E. Riecke, 5. Aufl., Bd. II.

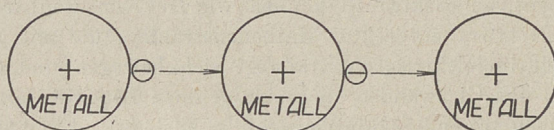


Die Existenz freier positiver Elektronen hat man bis jetzt nicht nachweisen können; denn auch die früher in diesem Sinne gedeuteten Kanalstrahlen enthalten die positiven Ladungen stets an materielle Teilchen der betreffenden Gasreste gebunden. Nach der im Schlußkapitel (Bau der Atome und Wesen der Materie) gegebenen Theorie von Rutherford bilden die Atome der positiven Elektrizität den Grundbestandteil der Materie, aus dem durch Hinzutritt von negativen Elektronen, die in gesetzmäßigen Bahnen um den positiven Kern kreisen, die Atome unserer Elemente hervorgehen. Im Wasserstoffion  $H^+$  hat man danach das Atom der positiven Elektrizität selbst zu erblicken.

Mit Hilfe dieser Vorstellungen vom Wesen der Elektrizität kann man den weiter oben dargelegten Unterschied zwischen dem metallischen und dem nichtmetallischen Zustand anschaulich und einheitlich überblicken.

Die Leitfähigkeit der Metalle beruht danach auf der Anwesenheit beweglicher negativer Elektronen, und wenn man auf diese Lösung von

Fig. 89.



Leitung der Elektrizität im Metall.

Elektronen im Metall die Lehrsätze der kinetischen Gastheorie anwendet und die Folgerung zieht, daß die lebendige Kraft der Elektronen sich mit derjenigen der Moleküle in Ausgleich setzt, so ergibt sich der Zusammenhang von Wärme- und Elektrizitätsleitung der Metalle in befriedigender Weise (Drude).

Die Leitung der Elektrizität in den Metallen, vermittelt durch die Verschiebung der negativen Elektronen von einem Atom zum anderen, und die damit verbundene, als Joulesche Widerstandserwärmung sich äußernde, reibungsartige Hemmung mag man sich an dem Schema (Fig. 89) vergegenwärtigen.

Nach der im Verhältnis zur elektrolytischen Leitfähigkeit meist außerordentlich hohen Fähigkeit der Metalle, den Strom zu leiten, muß die Anzahl der Elektronen in den Metallen sehr groß sein und demgemäß auch die elektrostatische Wechselwirkung zu hohen inneren Anziehungskräften führen. Hierauf beruht wahrscheinlich das hohe spezifische Gewicht vieler Metalle und die eigenartige Zähfestigkeit ihres Gefüges.

Steigt die Konzentration der negativen Elektronen im metallischen Leiter sehr hoch, so können diese als Kathodenstrahlen herausgeschleudert werden. Auch durch Belichtung, zumal mit violettem und ultravioletttem Licht, kann teilweiser Austritt negativer Elektronen bewirkt werden, besonders aus der Oberfläche von Kalium und Natrium (Hallwachseffekt

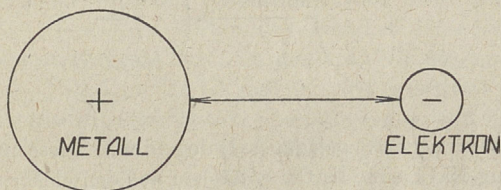


und die lichtelektrische Kaliumzelle von Elster und Geitel). Wie F. Haber gezeigt hat, findet beim Austritt der flüssigen Legierung dieser Metalle in eine Phosgenatmosphäre infolge der energischen chemischen Reaktion teilweise Losreißung von freien negativen Elektronen aus dem Metall statt.

Daß besonders die Metalle bei hohen Temperaturen oder energischen chemischen Vorgängen intensive Lichterscheinungen geben, beruht gleichfalls auf dem Vorhandensein beweglicher negativer Elektronen. So ist nach der von Lorentz gegebenen Theorie des Zeeman-Effekts die Lichtemission glühender Metалldämpfe auf Schwingungen negativer Elektronen um das positiv geladene Metallatom zurückzuführen.

Allen Metallatomen ist (jedoch in sehr verschiedenem Maße) die Fähigkeit eigen, negative Elektronen abzugeben und dadurch in einen positiv geladenen Rest, das Metallion überzugehen nach dem Schema:

Fig. 90.



Am leichtesten und vollständigsten tritt diese Verschiebung ein bei den Alkalimetallen, dann folgen die Metalle der Erdalkalien, der seltenen Erden, die Schwermetalle und zuletzt die Edelmetalle. Dabei bestimmt die Zahl der abgebbaren Elektronen und die damit gleiche Zahl der freien positiven Ladungen auf dem Metallion die Wertigkeit. So sind die Alkalimetalle einwertig, weil ihre Atome nur je ein negatives Elektron austreten lassen und dafür nur eine positive Ladung annehmen, während die Erdalkalimetalle zwei negative Elektronen abgeben und selbst als zweifach positiv geladene Ionen zurückbleiben.

Wegen der Anziehung entgegengesetzter elektrischer Ladungen müssen aber die negativen Elektronen vom positiven Metallion wieder angezogen werden, und es kann eine bleibende Lostrennung nur erfolgen, wenn die Elektronen anderweitig gebunden werden. Zu dieser Bindung negativer Elektronen sind die Nichtmetalle, voran die Halogene und der Sauerstoff befähigt. Man nennt deshalb die Metalle positiv elektroaffin und die Nichtmetalle negativ elektroaffin, obwohl letztere vielfach auch als positiv geladene Bestandteile von Verbindungen auftreten können, wie z. B. in den Halogen- oder Stickstoffoxyden.

Kommt nun ein Metall mit einem geeigneten Nichtmetall, z. B. mit einem Halogen in Berührung, so bemächtigt sich dieses des vom Metall freigegebenen negativen Elektrons nach dem Schema (Fig. 91).

Die elektrostatische Anziehung zwischen diesen beiden Atomen, die chemische Bindungskraft, ist um so kleiner, je leichter das Metall-

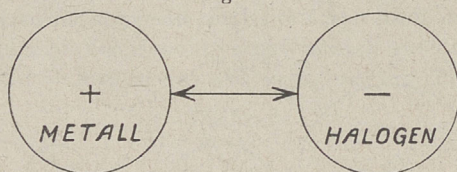


atom das negative Elektron austreten läßt und je vollständiger dieses vom Halogenatom gebunden wird.

So folgt (im Verein mit dem kurz vorhergehenden) das scheinbare Paradoxon, daß in den Oxyden oder Halogeniden der Alkalimetalle, z. B. im Natriumchlorid,  $\text{NaCl}$ , das Chlor viel lockerer am Natrium gebunden ist als im Quecksilberchlorid,  $\text{HgCl}_2$ , obgleich ersteres unter weit größerem Energieaustritt entsteht als letzteres und demgemäß auch die Trennung in elementares Natrium und Chlor viel mehr Energie verbraucht als die in Quecksilbermetall und freies Chlor.

Der Widerspruch löst sich, sobald man berücksichtigt, daß im obigen Schema nicht ein Metallatom (Natriumatom) und nicht ein Halogenatom (Chloratom) aneinander gebunden sind, sondern ein positiv geladenes

Fig. 91.



Metallion an ein negativ geladenes Halogenion. Diese und mit ihnen die Verbindung  $\text{NaCl}$  oder  $\text{HgCl}_2$  entstehen aus den elektrisch neutralen freien Elementen nur unter Verschiebung des negativen Elektrons vom Metall zum Halogen, und diese von selbst verlaufende Verschiebung liefert die Energie bei der Bildung der Verbindung. Umgekehrt muß zur Lösung der Verbindung, also zur Zurückbeförderung des Elektrons vom Halogen zum Metall dieselbe Energie als Trennungsenergie aufgeboren werden (Elektrolyse). Tritt nun Wasser zu einer solchen Verbindung, so wirkt dessen hohe dielektrische Kraft (s. bei Wasser: Dielektrizitätskonstante) vermindernd auf die elektrostatische Anziehung der Komponenten, und indem sich das Wasser mit fortschreitender Verdünnung immer mehr zwischen die entgegengesetzt geladenen Teile als Dielektrikum legt, werden diese schließlich so weit voneinander getrennt, daß sie als Ionen voneinander unabhängig werden können (s. Ionenlehre bei Wasser).

Nach dem Vorausgehenden wird diese elektrolytische Dissoziation um so vollständiger sein, je kleiner auch in der trockenen Verbindung die elektrostatische Anziehung der beiden Teile ist, je leichter also das Metallatom negative Elektronen abgibt. Darum ist Natriumchlorid in wässriger Lösung sehr viel weitgehender in Ionen gespalten als Quecksilberchlorid.

Der anfängliche Widerstand, den die Vertreter der Experimentalchemie der Ionentheorie entgegengesetzten, beruhte auf dem vorhin aufgeklärten Mißverständnis: Nicht freie, neutrale Natrium- und Chloratome sind in der wässrigen Lösung vorhanden, sondern positiv geladene Natrium- und negativ geladene Chlorionen, und um diese in den elektrisch



neutralen Zustand der freien Elemente überzuführen, bedarf es des Aufgebotes großer Energiemengen (s. später bei Alkalichlorid-Elektrolyse).

Wenn das Bestreben des Metallatoms, negative Elektronen auszugeben, gering ist, und wenn diese vom Nichtmetall nur locker gebunden werden, dann besteht eine starke elektrostatische Wechselwirkung zwischen den beiden Teilen (z. B. bei  $\text{HgCl}_2$ ), so daß selbst das Wasser die Trennung in Ionen nur in geringem Maße bewirken kann, und weil diese Wirkung nach Art der elektrischen Kraftlinien sich über die gerade Verbindungslinie hinaus ausbreitet, werden von solchen Verbindungen Nebenkkräfte entfaltet, die zu Additionen von Molekülen, zu Komplexen führen können.

Darum ist die Chemie der schwach elektroaffinen Schwermetalle, wie sich zeigen wird, viel mannigfaltiger als die der stark elektroaffinen Leichtmetalle.

**Einteilung der Metalle, Spannungsreihe, Atomvolumen.** Nach dem Grade der chemischen Verbindungsfähigkeit teilte man früher die Metalle in edle und unedle ein. Zu den ersteren zählten Gold, Silber, Platin, Iridium, Palladium und Rhodium, zu den letzteren alle übrigen Metalle. Diese Einteilungsweise hat aber, abgesehen von ihrem geringen praktischen Nutzen, keinen wissenschaftlichen Wert, da die chemischen Eigenschaften der Metalle von einem Element zum anderen abgestuft sind und somit eine einigermaßen bestimmte Grenze zwischen den edlen und den unedlen Metallen nicht existiert. Dies geht am deutlichsten aus der Spannungsreihe der Metalle hervor, die man erhält aus den in Volt angegebenen Spannungsunterschieden der Metalle gegenüber dem an platinisiertem Platin okkludierten Wasserstoff.

Taucht man nämlich ein Stück blankes Metall, z. B. Zink, in Wasser oder in die wässrige Lösung von Salzen, Säuren bzw. Alkalien, so äußert das Metall ein ihm charakteristisches Lösungsbestreben, eine Lösungstension; doch können zum Unterschiede von anderen Stoffen Metalle nicht als neutrale Atome in Lösung gehen, sondern nur in Form positiv geladener Metallionen, während das zurückbleibende Stück negative Ladung annimmt. Dieses Auftreten elektrischer Ladungen bei der Lösung von Metallen hängt auf das engste zusammen mit der schon weiter oben besprochenen Elektroaffinität dieser Elemente und ist danach ohne weiteres verständlich.

Wenn nun die wässrige Flüssigkeit im Anfang keine Ionen des betreffenden Metalles enthält, dann wird, getrieben von der Lösungstension des Metalles, eine Anzahl Ionen in Lösung gehen und dadurch die wässrige Flüssigkeit eine positive Ladung erlangen gegenüber der negativen Ladung des noch nicht gelösten Stückes. Diese elektrischen Ladungen liefern aber eine Kraft, die einerseits dem weiteren Übertritt von metallischen Ionen entgegenwirkt und andererseits die schon in der Lösung befindlichen positiven Ionen aus der Lösung heraus in das Metall hineinzutreiben sucht.



Neben dieser elektrostatischen Anziehung wirkt auch der osmotische Druck der in der Lösung befindlichen Metallionen der Auflösung entgegen und Gleichgewicht tritt ein, wenn die Summe der beiden Kräfte, des osmotischen Druckes  $p$  und der elektrostatischen Anziehung  $e$  gleich der Lösungstension  $L$  geworden sind. Bringt man das Metall in eine Lösung, welche bereits so viel von dem Metallsalz enthält, daß der osmotische Druck  $p$  der Metallionen größer als  $L$  ist, so scheiden sich positive Ionen auf dem Metall ab und das Metall wird positiv geladen, während die Lösung negativ geladen zurückbleibt. Auch hier wirkt die elektrostatische Anziehung der Trennung der beiden Elektrizitäten entgegen, und es tritt Gleichgewicht ein, wenn  $e = p - L$  geworden ist. Dieses Verhalten zeigen die edleren Metalle wie Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold gegen die Lösungen ihrer Salze, soweit diese erheblich in Ionen gespalten sind und damit der osmotische Druck der Ionen größer ist als der Lösungsdruck. Wird die Konzentration der Metallionen sehr stark vermindert, z. B. durch Zusatz von Cyankalium, wodurch die Ionen komplex gebunden werden, so sinkt der osmotische Druck der Metallionen so weit herab, daß auch bei edleren Metallen  $p$  kleiner als  $L$  wird und das Metall (z. B. Kupfer, Silber) gleich dem Zink negative Ladung gegenüber der nun positiven Lösung annimmt.

Deshalb kann die Anordnung der Metalle nach der Größe ihrer Spannung gegen eine Lösung nur unter der Voraussetzung einen Zweck haben, daß die Konzentration der Metallionen in der Lösung wenigstens der Größenordnung nach vergleichbar ist.

Bei Metallen von großer Lösungstension erlangen die elektrostatischen Ladungen einen so hohen Betrag, daß hierdurch andere positive Ionen, welche in der Lösung enthalten sind, aus dieser zum Metall getrieben werden, d. h. das Metall scheidet andere elektropositive Stoffe aus der Lösung ab. So fällt z. B. Zink aus Lösungen von Zinn-, Blei-, Kupfer-, Silbersulfat bzw. -nitrat diese Metalle aus infolge seiner größeren Lösungstension. In sauren Lösungen findet sich, wie wir bei Besprechung von Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure sahen, das positive Wasserstoffion in hohen Konzentrationen, und es wird deshalb dieses Ion aus sauren Lösungen verdrängt bzw. Wasserstoffgas entwickelt werden, wenn das eingetauchte Metall genügend hohe Lösungstension besitzt, wie dies beim Zink, auch beim Eisen, Nickel, Kobalt, Zinn der Fall ist. Im reinen oder besonders im alkalisch gemachten Wasser ist die Konzentration der Wasserstoffionen äußerst gering, nämlich höchstens 1 g Wasserstoffion in 10 Millionen Liter, und deshalb können nur Metalle von äußerst großem Lösungsbestreben wie Natrium oder Kalium das Wasser sichtbar unter Wasserstoffentwicklung zersetzen.

Sättigt man ein mit fein verteiltem Platin überzogenes Platinblech (s. bei Knallgas) mit Wasserstoffgas, so löst sich dieses im Platin auf und erlangt darin einen metallischen Zustand, es wird der Wasser-



stoff metallisiert, so daß er seinerseits wie ein Metall mit positiver Ladung als Wasserstoffion in die Lösung einzutreten trachtet, während das Platinblech negative Ladung annimmt. Eine solche Wasserstoffelektrode nimmt man in der Elektrochemie meist als Vergleichselektrode, und man bestimmt den Spannungsunterschied des betreffenden Metalles gegenüber der Wasserstoffelektrode als Maßstab für das Lösungsbestreben.

Da aber die in der Lösung befindlichen Ionen eines Metalles, desgleichen die des Wasserstoffs auf den Lösungsvorgang zurückwirken, wie wir vorhin sahen, so ist die Spannung und damit die elektromotorische Kraft eines Metalles oder die des metallisierten Wasserstoffs abhängig von der Konzentration der in der Lösung befindlichen positiven Ionen.

Die von Nernst aufgestellte und eingehend begründete Formel

$$E = \frac{RT}{n \cdot F} \log \text{naturalis} \frac{L}{p}$$

drückt diese Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft  $E$  von dem osmotischen Druck der positiven Ionen  $p$ , der Wertigkeit  $= n$ , der absoluten Temperatur  $T$ , der Konstanten  $R$  und der Ladung eines Gramm-Äquivalents  $F = 96\,500$  Coulomb aus.  $L$  ist der elektrolitische Lösungsdruck des Elektrodenmaterials. Die Begründung und die Verwendbarkeit dieser Formel bildet einen wesentlichen Teil der modernen Elektrochemie, und es sei diesbezüglich auf das ausgezeichnete Werk von F. Förster, Elektrochemie wässriger Lösungen, verwiesen.

In der folgenden Tabelle sind die Spannungen einiger Metalle gegen die angegebenen Lösungen für  $18^\circ$  zusammengestellt, wobei die Spannung der Wasserstoffelektrode als Null gesetzt ist.

Mg/1 n-MgSO <sub>4</sub> . . . . .	— 1,587 V	Pb/1 n-Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	— 0,148 V
Mn/1 n-MnSO <sub>4</sub> . . . . .	— 1,089	H <sub>2</sub> /2 n-SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> . . . . .	+ 0
Zn/1 n-ZnSO <sub>4</sub> . . . . .	— 0,796	Bi/0,65 n-Bi <sub>2</sub> (SiF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	+ 0,295
Cd/1 n-CdSO <sub>4</sub> . . . . .	— 0,426	Cu/1 n-CuSO <sub>4</sub> . . . . .	+ 0,307
Fe/1 n-FeSO <sub>4</sub> . . . . .	— 0,46	Ag/0,5 n-AgNO <sub>3</sub> . . . . .	+ 0,775
Ni/1 n-NiSO <sub>4</sub> . . . . .	— 0,26	Au/n-AuCl <sub>3</sub> . . . . .	< + 1,1
Sn/1 n-SnSO <sub>4</sub> . . . . .	— 0,19	Pt/n-PtCl <sub>6</sub> H <sub>2</sub> . . . . .	< + 0,9

Diese Reihenfolge entspricht annähernd der Lösungstension der Metalle, und weil diese abhängt von der Fähigkeit des Metalles, positive elektrische Ladungen aufzunehmen, entspricht sie, gleichfalls der Reihenfolge nach, auch der weiter vorn schon erwähnten Elektroaffinität.

Wir werden im folgenden noch öfters auf diese Tabelle zurückkommen, da sie den zahlenmäßigen Ausdruck enthält für die Fähigkeit der Metalle, aus Lösungen einander zu verdrängen. So scheidet jedes Metall die ihm in der Spannungsreihe folgenden aus vergleichbaren Salzlösungen, d. h. solchen von wenigstens annähernd gleichem Ionenzustande, wie z. B. den Salzen mit Sauerstoffsäuren, in freiem



Zustande ab und wird umgekehrt von den in der Reihe vorausgehenden Metallen seinerseits gefällt.

Allgemein bietet diese Tabelle ein gutes Bild zur Beurteilung der Energie, die das betreffende Metall bei chemischen Umsetzungen in wässriger Lösung betätigt.

**Einteilung der Metalle nach dem spezifischen Gewicht.** Das spezifische Gewicht der Metalle steht in einer bemerkenswerten Beziehung zu der obigen Spannungsreihe, indem das Leichtmetall Magnesium an der Spitze steht, dann vom Mangan an die Schwermetalle folgen, mit spezifischen Gewichten von meist 7 bis 13, und die schwersten Metalle, Gold spez. Gew. = 19,3, Platin spez. Gew. = 21,5, den Schluß bilden.

In näherem Zusammenhang als das spezifische Gewicht selbst steht das Atomvolumen zu den chemischen Eigenschaften der Elemente und insbesondere der Metalle.

Unter Atomvolumen versteht man den Quotienten aus Atomgewicht und spezifischem Gewicht, also den Ausdruck  $\frac{\text{Atomgewicht}}{\text{spezifisches Gewicht}}$  oder noch besser ausgedrückt das Volumen in Kubikzentimetern, welches von einem Gramm Atomgewicht des Elements im festen Aggregatzustande eingenommen wird.

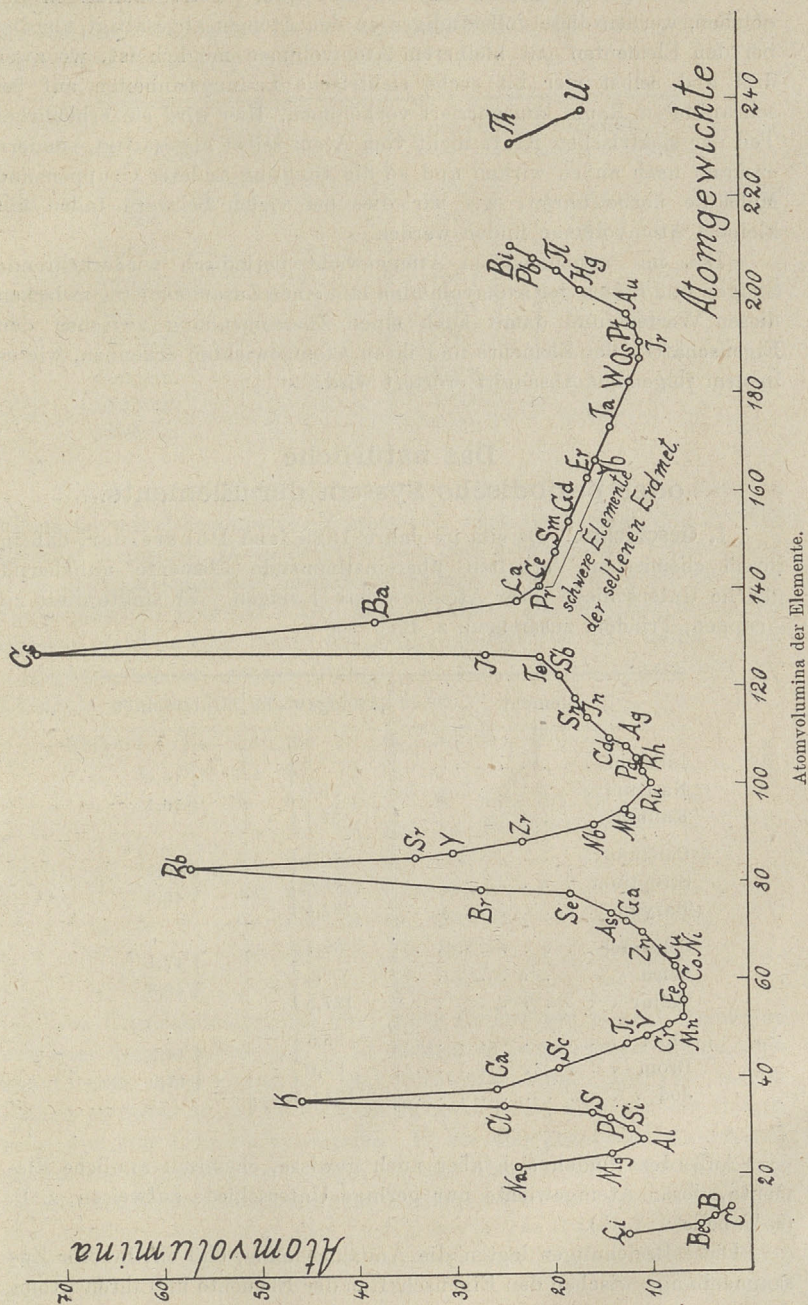
In der beifolgenden von L. Meyer 1870 herrührenden Kurvenzeichnung (Fig. 92) sind die Atomgewichte der Elemente in den Abszissen, die Atomvolumina in den Ordinaten aufgetragen. An den Spitzen stehen mit größtem Atomvolumen die Alkalimetalle Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, deren Atomvolumina noch in dieser Reihenfolge zunehmen. Wie wir sehen werden, sind diese Metalle die am stärksten elektroaffinen, die Wasser, auch Eis, stürmisch unter Wasserstoffentwicklung zersetzen und als Hydroxyde wie auch als Salze in wässriger Lösung sehr weitgehend elektrolytisch dissoziierbar sind.

Die auf den absteigenden Linien sich zunächst anschließenden Metalle der alkalischen Erden Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum zeigen gleichfalls in dieser Reihenfolge zunehmende bedeutende, aber gegenüber den Alkalimetallen merklich verminderte Elektroaffinität und damit chemische Energie. An den niedersten Stellen liegen die trägeren Elemente, und mit zunehmendem Atomgewicht erreichen diese in der letzten ausgeprägten Senkung bei Iridium, Platin, Gold den Charakter der Edelmetalle. Auf ansteigenden Ästen finden wir Chlor, Brom, Jod als besonders energische Nichtmetalle.

Die Abhängigkeit der Elektroaffinität und damit der Verbindungsenergie von der Größe des Atomvolumens läßt sich nach Abegg und Bodländer leicht in Einklang bringen mit der Elektrostatik. Je größer nämlich das Atomvolumen und damit auch die Oberfläche ist, um so größer wird die Kapazität, d. h. das Fassungsvermögen der betreffenden Atome für elektrische Ladungen sein. Da zudem die Metalle mit größtem Atomvolumen, die Alkalimetalle, nur eine positive Ladung,



Fig. 92.





die nächstfolgenden Erdalkalimetalle nur zwei positive Ladungen annehmen, werden diese vollständiger an den Atomen abgesättigt, als dies bei den Elementen mit kleinerem Atomvolumen möglich ist, wo zwei, drei und selbst vier bis sechs elektrische Ladungseinheiten auf beschränkterem Raum konzentriert vorkommen. Hier wird ein erheblicher Teil der elektrischen Kraft nicht vom Atom selbst abgesättigt, sondern er kann nach außen wirken und so die Bindung anderer Gruppen und Moleküle herbeiführen, wie wir dies bei vielen Schwermetallen mit kleinem Atomvolumen finden werden.

Das mit zunehmendem Atomgewicht periodisch wiederkehrende Steigen und Fallen der Atomvolumina läßt einen Zusammenhang zwischen diesen Werten und damit auch einen Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der Elemente und ihren Atomgewichten erkennen, wie es in dem folgenden Abschnitt erörtert wird.

## Das natürliche oder periodische System der Elemente.

**1. Geschichte.** Bereits im Jahre 1829 fand Döbereiner, daß in ihrem chemischen Verhalten übereinstimmende Elemente annähernd gleiche Unterschiede ihrer Atomgewichte<sup>1)</sup> zeigen. Er stellte diese zu Gruppen, Triaden, zusammen, z. B.:

Element	Atomgewicht	Unterschied
Lithium . . . . .	7,0	{ 16,0 16,1
Natrium . . . . .	23,0	
Kalium . . . . .	39,1	
Calcium . . . . .	40,1	{ 47,5 49,8
Strontium . . . . .	87,6	
Baryum . . . . .	137,4	
Schwefel . . . . .	32,1	{ 47,1 48,3
Selen . . . . .	79,2	
Tellur . . . . .	127,5	
Chlor . . . . .	35,5	{ 44,5 47,0
Brom . . . . .	80,0	
Jod . . . . .	127,0	

Außerdem finden sich aber auch gewisse, chemisch ähnliche Elemente, deren Atomgewichte nur geringe Unterschiede aufweisen, z. B. (s. Tabelle a. f. S.).

Diese Beziehungen legten die Annahme nahe, daß ein innerer Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der Elemente und ihren Atom-

<sup>1)</sup> Hier sind die abgerundeten neuen Atomgewichte eingesetzt.



gewichten besteht. Lothar Meyer und Mendelejeff gelang 1869 der Nachweis, daß in der Tat die Eigenschaften der Elemente periodische Funktionen ihrer Atomgewichte sind.

Element	Atomgewicht	Unterschied
Eisen . . . . .	55,84	{ 3,16 0,3
Kobalt . . . . .	59,0	
Nickel . . . . .	58,7	
Ruthenium . . . . .	101,7	{ 1,2 3,8
Rhodium . . . . .	102,9	
Palladium . . . . .	106,7	
Osmium . . . . .	190,9	{ 2,2 2,1
Iridium . . . . .	193,1	
Platin . . . . .	195,2	

**2. Die periodische Anordnung der Elemente.** Ordnet man die Elemente, mit Ausnahme von Wasserstoff, nach steigendem Atomgewicht in einer Reihe an, so beobachtet man eine gesetzmäßige Veränderung ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften, die jedoch an einer Stelle plötzlich abbricht. Die Eigenschaften des nächsten Elementes gleichen dann wieder denen des Ausgangselementes der Reihe. Dies wiederholt sich im ganzen fünfmal, so daß man die Gesamtzahl der Elemente in sechs Reihen anordnen kann.

Reihe 1.	He	Li	Be	B	C	N	O	F	—	—	—
„ 2.	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	—	—	—
„ 3.	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
		—	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	—	—
„ 4.	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru	Rh	Pd
		—	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	—	—
„ 5.	X	Cs	Ba	La	Ce	Ta	W	—	Os	Ir	Pt
		—	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—	—	—
„ 6.	—	—	Ra	—	Th	—	U	—	—	—	—

Die Übersicht zeigt, daß zwei kurze Reihen von je acht Elementen und vier lange Reihen von je 18 Elementen (eingerechnet einige noch unentdeckte, aber zu erwartende) vorhanden sind. Die vier langen Reihen zerfallen wiederum deutlich in zwei Teile, eine größere Hauptreihe und eine kleinere Nebenreihe. In der hier gegebenen Anordnung stehen die in ihrem chemischen Verhalten übereinstimmenden Elemente untereinander, doch kommen ihre Ähnlichkeiten erst dann vollkommen zum Ausdruck, wenn man dem Zerfall der langen Reihen in ihre beiden Teile Rechnung trägt, wie dies in nachfolgender Tabelle (s. nächste Seite) geschehen ist.

Die untereinanderstehenden Elemente sind hier zu Gruppen zusammengefaßt, und zwar zerfällt jede Vertikalspalte, entsprechend der



Periodisches System der Elemente (abgekürzte Form) (B. Brauner).

[illegible]



Gliederung der langen Reihen, in eine Haupt- und eine Neben- oder Untergruppe; für gewöhnlich werden die hier innerhalb der Gruppen links angeordneten Elemente als die der Hauptgruppe, die rechts angeordneten als die der Nebengruppe bezeichnet.

**3. Die im natürlichen System zum Ausdruck kommenden Gesetzmäßigkeiten.** Die Wertigkeit der Elemente gegen Halogene, Wasserstoff und Sauerstoff.

Die Wertigkeit der Elemente ändert sich gesetzmäßig im Verlaufe der Horizontalreihen, sie bleibt im allgemeinen unverändert innerhalb einer Vertikalreihe oder Gruppe.

Die Elemente der ersten Vertikalreihe = nullten Gruppe, die Edelgase, sind nullwertig, d. h. sie haben keinerlei Neigung, sich mit anderen Elementen zu vereinigen, sie sind chemisch völlig indifferent; die der zweiten Vertikalreihe = ersten Gruppe sind gegen Halogene, Wasserstoff und Sauerstoff einwertig, wie aus den bekannten Verbindungstypen  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiH}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  hervorgeht. Zu bemerken ist jedoch, daß Kupfer gegen Sauerstoff und Halogene ein- und zweiwertig, Gold ein- und dreiwertig auftreten kann.

Die Elemente der zweiten Gruppe sind ausgesprochen zweiwertig, allein das Quecksilber tritt gegen Sauerstoff und Halogen scheinbar einwertig auf, doch sprechen mancherlei Gründe dafür, daß auch in den Mercuroverbindungen zweiwertiges Quecksilber vorliegt, entsprechend der Formulierung  $\text{Hg}(\text{Hg})\text{Cl}_2$ , wofür insbesondere der vielfach glatte Zerfall in Mercurverbindungen und metallisches Quecksilber spricht. In der dritten Gruppe befinden sich überwiegend dreiwertige Elemente. Der neuerdings entdeckte Borwasserstoff  $\text{B}_2\text{H}_6$  zwingt nicht unbedingt zur Annahme von vierwertigem Bor, sondern ist vielleicht als  $\text{H}_3\text{B} \dots \text{BH}_3$ , entsprechend  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{B} \dots \text{NH}_3$ , als Nebenvalenzverbindung zu deuten. Dagegen lassen die beiden Chloride des Indiums,  $\text{InCl}$ ,  $\text{InCl}_2$ , sowie das Thallochlorid,  $\text{TlCl}$ , keinen Zweifel, daß einige Elemente der dritten Gruppe auch anders als dreiwertig auftreten können.

Die Elemente der vierten Gruppe, besonders Kohlenstoff und Silicium, treten meist vierwertig auf, doch existieren auch Verbindungen, die sich zweifellos von dem zwei- und dreiwertigen Zustande ableiten, wie Stanno- und Plumbosalze bzw. das Titantrichlorid und die Ceroverbindungen.

In der fünften Gruppe findet eine deutliche Scheidung der Wertigkeit gegenüber Wasserstoff und Sauerstoff statt. Gegen jenen treten die Elemente ausgesprochen dreiwertig, gegen diesen dagegen fünfwertig auf, wie aus den Verbindungen  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  deutlich hervorgeht. Halogenen gegenüber sind bisweilen beide Wertigkeitsstufen beständig, z. B. in  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ .

Die Scheidung der Wertigkeit setzt sich in der sechsten Gruppe in demselben Sinne fort. Gegen Wasserstoff sind die Elemente zwei-



wertig, gegen Sauerstoff sechswertig, gemäß den Typen:  $\text{SH}_2$ ,  $\text{SeH}_2$ ,  $\text{TeH}_2$  und  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SeO}_3$ ,  $\text{TeO}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{UO}_3$ . Die Wertigkeit gegen Halogen ist sehr schwankend. Man kennt z. B. die Verbindungen:  $\text{MoCl}_2$ ,  $\text{MoCl}_3$ ,  $\text{MoCl}_4$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{WCl}_3$ ,  $\text{WCl}_4$ ,  $\text{WCl}_5$ ,  $\text{WCl}_6$ .

Bemerkenswert für den Beweis der Sechswertigkeit des Schwefels ist das Schwefelhexafluorid,  $\text{SF}_6$ . Die Elemente der siebenten Gruppe sind gegen Wasserstoff einwertig, gegen Sauerstoff maximal siebenwertig, wie aus folgenden Verbindungen hervorgeht:  $\text{FH}$ ,  $\text{ClH}$ ,  $\text{BrH}$ ,  $\text{JH}$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ,  $\text{J}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ .

Die Elemente der achten Gruppe bilden mit Wasserstoff wohl Legierungen und Adsorptionsverbindungen, aber keine Hydride im chemischen Sinne, man kann sie als nullwertig gegen Wasserstoff bezeichnen. Dagegen entfalten sie dem Sauerstoff gegenüber die höchste überhaupt bekannte Wertigkeit = 8, wie aus den Tetroxyden  $\text{OsO}_4$  und  $\text{RuO}_4$  hervorgeht.

Eine sehr merkwürdige Gesetzmäßigkeit ergibt sich, wenn man von der vierten Gruppe an nach rechts die Wertigkeit für Wasserstoff und Sauerstoff addiert. Es ist diese Summe von der vierten bis einschließlich der achten Gruppe konstant = 8. Bei dem Kohlenstoff ist die Wertigkeit sowohl gegen Wasserstoff als auch gegen Sauerstoff gleich vier, und hierauf zumeist beruht die große Bedeutung der Valenzlehre für die organische Chemie, während sie für die anorganische Chemie wegen der Verschiedenheit beider Wertigkeiten nur beschränkte Gültigkeit besitzt.

Die Schmelzpunkte der Elemente ändern sich innerhalb der Gruppen meist in bestimmter Richtung wie die folgenden angenäherten Werte in absoluter Zählung (d. h. von  $-273^0$  an gerechnet) zeigen:

Li 459,	Na 371,	K 336,	Rb 312,	Cs 300;
Be 1573,	Mg 924,	Zn 692,	Cd 595,	Hg 234;
Si 1703,	Ge 1200,	Sn 505,	Pb 600.	

Das regelmäßige Ansteigen und Abfallen der Atomvolumina der Elemente ist schon vorhin bei der Besprechung über das Wesen des metallischen Zustandes nachgewiesen und graphisch dargestellt worden.

Außer den angeführten Gesetzmäßigkeiten ergeben sich aus dem periodischen System noch manche andere, z. B. ist die Kompressibilität der festen Elemente eine deutlich periodische Funktion des Atomgewichtes, und zwar ist sie um so größer, je größer das Atomvolumen ist. Auch die Kristallform analog zusammengesetzter Verbindungen steht im Zusammenhange mit den Vertikalreihen, endlich auch die Bildungswärme der Oxyde und Chloride, sowie die Refraktionsäquivalente. Alle diese Eigenschaften sind jedoch nicht von allgemeiner Bedeutung und noch sehr lückenhaft erforscht, weshalb eine eingehendere Besprechung nicht am Platze erscheint.

**4. Die praktische Bedeutung des periodischen Systems.** Der Hauptwert des periodischen Systems liegt ohne Zweifel in der Möglichkeit, bei weitem die meisten Elemente, die wichtigen ausnahmslos, von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus zu betrachten, wie dies auch in der Reihenfolge, nach der in diesem Buche die Elemente behandelt werden, zum Ausdruck kommt. Auch verdankt man ihm außerdem eine Anzahl bedeutender Einzelentdeckungen.



Von besonderer Wichtigkeit sind die noch vorhandenen Lücken im periodischen System, die nicht nur die Existenz unbekannter Elemente vermuten lassen, sondern auch eine Vorherbestimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften ihrer selbst und ihrer Verbindungen oft bis in die Einzelheiten ermöglichen.

So hatte bereits Mendelejeff die Existenz eines Homologen des Siliciums, von ihm Ekasilicium genannt, vorhergesagt, das in der Tat später von Clemens Winkler entdeckt und Germanium genannt wurde. Die Übereinstimmung der gefundenen und der vorausgesagten Eigenschaften war verblüffend. Ebenso fand die Vorhersage der Elemente Ekabor und Ekaaluminium in der Entdeckung des Scandiums und Galliums eine glänzende Bestätigung.

Unbefriedigend ist das periodische System in der vorliegenden Form zunächst deshalb, weil viele von den Elementen der seltenen Erden darin nicht untergebracht werden können; denn außer Scandium, Yttrium, Lanthan, Neoytterbium gibt es noch Dysprosium, Thulium, Holmium, Erbium, Gadolinium, Terbium, Europium, Samarium, Neodym, Praseodym, Lutetium, die ihren Eigenschaften nach ohne weiteres nur in die dritte oder vierte Gruppe gehören, während ihre Atomgewichte ihnen davon weiterabliegende Plätze anweisen müßten.

Zudem zeigt Tellur, obwohl es als Homologes von Selen nach seinen Eigenschaften gelten muß, ein höheres Atomgewicht als das darauffolgende Jod der siebenten Gruppe. Desgleichen steht Argon als Edelgas vor dem Kalium, obwohl es seinem Atomgewichte nach hinter diesem bei Calcium Platz finden müßte.

Im Widerspruch mit dem periodischen System der Elemente stehen die später zu besprechenden Radioelemente, nicht allein wegen ihrer großen Zahl (man kennt mindestens 34), sondern vielmehr noch deshalb, weil sich dort die Erscheinung zeigt, daß Elemente von analytisch-chemisch völlig gleichen Eigenschaften verschiedene Atomgewichte besitzen. An derselben Stelle, wo man Blei einreicht, müßte man sieben Radioelemente unterbringen, bei Tellur deren sechs usw.

Von den zahlreichen Versuchen, die Elemente nach der Größe ihrer Atomgewichte anders als bisher anzuordnen, um den eben berührten Unregelmäßigkeiten und Widersprüchen zu entgehen, sei hier nur auf die Anordnung von A. Werner hingewiesen (Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, dritte Auflage, Vieweg, Braunschweig 1913).

Nach dem neuesten Stand der Wissenschaft liegt der Grund für die Unvollkommenheiten des periodischen Systems jeglicher Anordnung darin, daß die Atomgewichte nicht primäre, ursprüngliche Konstanten sind, sondern durch eine andere Fundamentalgröße ersetzt werden müssen, wie dies am Schluß des Buches in dem besonderen Kapitel: „Der Bau der Atome und das Wesen der Materie“ gezeigt werden soll.

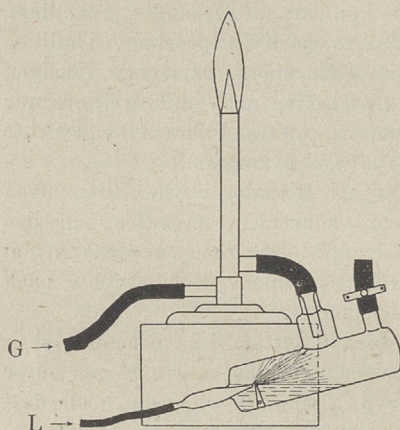


## I. Gruppe:

**Alkalimetalle, Lithium, Natrium, Kalium,  
Rubidium, Cäsium.**

Diese Elemente besitzen ein niedriges spezifisches Gewicht von 0,6 bis 1,88, maximale Atomvolumina und im Zusammenhang hiermit größte Elektroaffinität und chemische Energie. Sie zersetzen Wasser in lebhafter bis stürmischer Reaktion unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Hydroxyden, die stärkste alkalische Wirkungen zeigen, d. h. auch

Fig. 93.



Beckmannscher Zerstäuber zur  
Flammenfärbung.

bei sehr großer Verdünnung noch Curcuma und roten Lackmus sowie die sonstigen Indikatoren (s. bei Ammoniak) verändern, pflanzliche und tierische Gewebe ätzen, Fette verseifen und mit starken Säuren neutrale Salze bilden. Die elektrolytische Dissoziation dieser Hydroxyde, wie auch der Salze, erreicht die höchsten bekannten Werte, und darum gelten diese Stoffe als typische Repräsentanten der Alkalien und der Salze überhaupt. Die Alkalimetalle sind durchaus einwertige Elemente, d. h. 1 At. Alkalimetall ersetzt nur ein Wasserstoffatom im Wasser oder in Säuren.

Die Verbindungen der Alkalimetalle färben eine Spiritus- oder Gasflamme sehr stark und geben charakteristische, aus verhältnismäßig wenigen Linien bestehende Spektren.

Um in der Gasflamme eines Bunsenbrenners die Färbung durch Alkali- oder Erdalkalisalze sowie durch Kupfer-, Gallium-, Indium-, Thallium-, Bleiverbindungen hervorzurufen, bringt man diese Stoffe an einem Platindraht oder an einem Magnesiastäbchen (s. bei Magnesia) in den unteren äußeren Teil der Flamme, oder man sprüht die betreffende Lösung mit Hilfe eines Beckmannschen Zerstäubers in den zutretenden Leuchtgasstrom durch Druckluft, wie aus der Fig. 93 ersichtlich ist. Dies bietet den Vorteil, daß man die Flamme längere Zeit hindurch beobachten kann, ohne wiederholt neue Substanz zuführen zu müssen.

Durch *L* tritt die Druckluft, durch *G* das Leuchtgas ein.



**Kalium**, Zeichen **K**, Atomgewicht 39,10 ( $O = 16$ ).

Wertigkeit 1, Schmelzpunkt  $62,5^{\circ}$ , Siedepunkt  $757,5^{\circ}$  (unter 760 mm),  
 $90^{\circ}$  im Vakuum des Kathodenlichtes, spezifisches Gewicht 0,8621 bei  $20^{\circ}$ ,  
 Atomvolumen 45,4.

**Geschichtliches.** Schon bei den alten arabischen Alchemisten um das Jahr 900 findet sich das Wort Alkali vom arabischen al Kaljun, womit man die aus der Asche von See- und Strandpflanzen ausgelaugte Soda ( $Na_2CO_3$ ) bezeichnete. Der gleiche Name wurde aber auch für das in der Asche von Landpflanzen vorkommende kohlen-saure Kalium gebraucht. Beide Alkalien hielt man für identisch und unterschied sie von dem kohlen-sauren Ammoniak oder dem flüchtigen Alkali als fixes Alkali oder Laugensalz. Schon im alten Ägypten wußte man die fixen Alkalien durch gelöschten Kalk ätzend, kaustisch (vom griechischen Wort *καίειν* brennen, ätzen) zu machen und unterschied hiervon die weniger ätzenden Laugensalze als milde Alkalien. Black wies dann 1756 nach, daß die milden Alkalien Verbindungen der ätzenden mit fixer Luft (Kohlensäure) sind, und Duhamel fand die Unterschiede zwischen dem in den Landpflanzen vorkommenden Alkali von dem des Steinsalzes. Dieses nannte man fortan Alkali minerale, jenes Alkali vegetabile. Marggraf lehrte 1758 die genauere Untersuchung der beiden auf Grund der Flammenfärbung. Klaproth führte 1796 die heute gültigen Bezeichnungen Kali und Natron ein, wonach dann die 1807 von Davy abgetrennten Metalle genannt wurden.

**Vorkommen.** Ursprünglich waren die Alkalien wahrscheinlich nur in Form von Silikaten, wie besonders von Kali- und Natronfeldspat, an Kieselsäure und Tonerde gebunden; erst durch die Verwitterung wurden diese Stoffe frei, und sie wanderten als leicht lösliche Verbindungen mit dem Wasser von den felsigen Gebirgen dem Meere zu. Das Kalium wurde unterwegs von den Landpflanzen größeren Teiles gebunden, während das Natrium sich als Chlornatrium im Meere ansammelte. So kommt es, daß Natrium und Kalium, obwohl sie beide gleichermaßen zu etwa 2,2 Proz. auf unserer Erdoberfläche vertreten sind, im Meerwasser in sehr verschiedener Konzentration enthalten sind.

Das Wasser der Nordsee und der großen Ozeane führt gegen 3 bis 3,5 Proz. Salze gelöst, und hiervon enthalten 100 Tle.: 78 Proz. Natriumchlorid, 2 Proz. Kaliumchlorid, 9 Proz. Magnesiumchlorid, 6,5 Proz. Magnesiumsulfat, 4 Proz. Calciumsulfat.

Im Mittelmeer ist infolge der stärkeren Bestrahlung und Wasserverdunstung der Salzgehalt etwas höher, nämlich 3,3 bis 3,8 Proz., im Roten Meer noch höher, bis zu 4,5 Proz.; doch bleibt das Verhältnis von Natrium zu Kalium ziemlich dasselbe wie in den Ozeanen.

Die Ostsee enthält nur 0,7 bis 2 Proz. Salz, und hiervon auf 100 Tle.: 84,70 Proz. Natriumchlorid, 9,73 Proz. Magnesiumchlorid, 4,96 Proz. Magnesiumsulfat, 0,13 Proz. Calciumsulfat, 0,4 Proz. Calciumcarbonat. Im Toten Meere sind 22 bis 23 Proz. Salze enthalten.



Durch Abschnürung und darauffolgende Eindunstung vorzeitlicher Meeresteile bildeten sich die Salzlager, in denen naturgemäß das Natriumchlorid, Steinsalz, an Menge die anderen Salze bedeutend überwiegt. Weil aber die Kaliumsalze, zumal das Kaliumchlorid, leichter löslich sind als das Natriumchlorid, sammelten sich die Kaliumsalze in der bis zuletzt noch flüssig gebliebenen Mutterlauge über dem auskristallisierten Steinsalz an und bildeten beim völligen Eintrocknen die oberste Schicht dieser Lager. Später wurden durch die eindringenden Regen- und Flußwässer zunächst die oben aufliegenden Kalisalze zuerst wieder weggelöst, und deshalb enthalten die heute noch bestehenden Salzlager meist keine oder nur sehr geringe Mengen von Kaliummineralien. Einige wenige Lagerstätten wurden durch aufliegende Tonschichten vor dem Wasser geschützt und behielten ihre ursprüngliche Beschaffenheit fast unverändert bei.

Solche Salzlager mit reichem Kaliumgehalt finden sich außer bei Kalusz in Galizien in besonders guter Erhaltung und großer Ausdehnung in der norddeutschen Tiefebene bei Staßfurt, Leopoldshall, Braunschweig, Hannover, in Anhalt, der Provinz Sachsen und auch stellenweise in Thüringen.

Das gegen 900 m mächtige Salzgestein von Staßfurt stammt aus dem permischen Zechsteinmeer, das später vom Weltmeer abgeschlossen wurde, oder doch nur zeitweise, vielleicht durch eine Barre, damit in Verbindung treten konnte. Nimmt man an, daß jenes Meer einen ähnlichen Salzgehalt hatte wie der heutige Ozean, so ergibt sich, daß bei der Ausdehnung dieser Wassermassen annähernd eine Billion Kubikmeter Seesalz im deutschen Zechsteinmeer gelöst war. Die durchschnittliche Tiefe hat aber wohl kaum mehr als 50 bis 100 m betragen, und so ist es zunächst verständlich, wie an einzelnen Stellen sich Salzmassen von fast 900 m Mächtigkeit anhäufen konnten. Wahrscheinlich bildeten sich allmählich an tieferen Stellen Salzszümpfe, in denen aus der Umgebung das Salz sich ansammelte, so daß nicht der ganze ehemalige Meeresboden zu einem Lager eindunstete, wie ja auch die einzelnen Salzlager heute an örtlich ziemlich weit auseinander liegenden Stellen zu finden sind. Im Salz- und Anhydritgestein (Anhydrit ist wasserfreies Calciumsulfat) von Staßfurt kann man deutliche „Jahresringe“, d. h. periodische Anordnung der Bestandteile, nachweisen, und daraus berechnet man eine Dauer von 10 000 Jahren für die Bildung dieses Salzlagers. Als schützende Decke liegt der vom Wind herbeigetragene Salzton obenauf.

Die Kalisalze bilden über dem Steinsalz eine nur wenige Meter mächtige Schicht, die man abräumen mußte, um zu dem früher allein gesuchten Kochsalz zu gelangen.

Hierher stammt die Benennung „Abraumsalze“. Gegenwärtig spielen die Kaliumverbindungen in der Industrie und namentlich als Düngesalze in der Landwirtschaft eine so große Rolle, daß man vielfach nur ihrer willen abbaut und das Steinsalz wieder zur Ausfüllung der Lücken in das Lager zurückschafft. Man sollte ihrer Bedeutung entsprechend die Kaliummineralien jetzt als „Edelsalze“ bezeichnen.

Als wichtigste deutsche Kaliummineralien kommen in Betracht: der Sylvin,  $\text{KCl}$ , der Carnallit,  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , der Kainit,  $\text{KCl}$



$\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , der Schönit,  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , der Syngenit,  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , der Polyhalit,  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Durch die Arbeiten von van't Hoff ist die Kristallisation dieser und der mannigfachen sonst noch in den Staßfurter Lagern gefundenen Salze auf bestimmte Bedingungen der Temperatur und der Konzentration der einzelnen Bestandteile zurückgeführt worden.

Die seit 1861 betriebene Förderung der Kalisalze hat in den beiden letzten Jahrzehnten einen großen Aufschwung genommen, weil die Nachfrage von seiten der Landwirtschaft stetig wächst. Während man früher als wichtigstes Kaliumsalz das Kaliumcarbonat, die Pottasche durch Auslaugen der Holzasche gewann und somit dem Boden entzog, führt man gegenwärtig Kaliumsalze, insbesondere den Kainit und Schönit, dem Ackerboden als wichtige Düngemittel zu, sowohl für den Anbau von Kartoffeln und Getreide, als auch, und zwar besonders wesentlich, für die Kultur der Zuckerrüben.

Auf  $\text{K}_2\text{O}$  berechnet betrug die Gesamtkaliproduktion:

1880 . . . . .	68 600 t	im Werte von 18 Millionen Mark,
1890 . . . . .	122 300 t	„ „ „ 27 „ „
1900 . . . . .	303 600 t	„ „ „ 56 „ „
1905 . . . . .	483 300 t	„ „ „ 82 „ „

Hiervon wurden 1880	von der Landwirtschaft verbraucht	. . 43 Proz.,
	von der Industrie	. . . . . 57 „
dagegen wurden 1905	von der Landwirtschaft verbraucht	. . 84 „
	von der Industrie	. . . . . 16 „

Der verhältnismäßige Rückgang des Verbrauches von seiten der chemischen Industrie ist auf die Einführung der Schießbaumwolle als rauchloses Pulver an Stelle des alten Salpeterschwarzpulvers zurückzuführen (s. Darstellung von Kalisalpeter aus Natronsalpeter mittels Kaliumchlorid).

Die folgende Tabelle ergibt die Produktion der einzelnen Kalisalze in Deutschland während der letzten Jahre, berechnet auf 1000 Doppelzentner  $\text{K}_2\text{O}$ :

	1909	1910	1911	1912	1913
Carnallit . . . . .	69	76	80	698	68
Kainit . . . . .	3270	3661	4203	4227	4572
Sogenannte Kalidüngesalze . . . . .	1201	1642	2065	2520	3134
Chlorkalium und Kalidünger . . . . .	1769	2324	2385	2565	2640
Kaliumsulfat . . . . .	344	454	536	563	539
Schönit . . . . .	99	108	128	146	151

Die Ausfuhr nach dem Auslande belief sich 1912 auf 104 Millionen Mark, 1913 auf 151,5 Millionen Mark.

Seit einigen Jahren ist auch im südlichen Elsaß, in der Gegend von Mühlhausen, eine Reihe von Kaliwerken errichtet worden, deren Bedeutung aber gegenüber den norddeutschen Werken zurücktritt.



Deutschland ist an Steinsalz und Kalisalzen weitaus das reichste Land der Erde und kann den Weltbedarf auf unabsehbare Zeiten hinaus decken. Je mehr und je länger der Boden in den Kulturstaaen bewirtschaftet wird, um so dringlicher wird der Bedarf an Kalisalzen zu Düngezzwecken. Um der Abhängigkeit vom deutschen Kalisalzmonopol sich zu entziehen, hat man zunächst, zumal in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, große, aber bisher wohl vergebliche Anstrengungen gemacht, aus dem Meerwasser oder aus Kalifeldspat Kalidüngesalze herzustellen.

Metallisches Kalium kommt in ultramikroskopischen Teilchen im blauen Sylvin, wohl als feste Lösung stellenweise eingemischt in den sonst farblosen Sylvin, KCl, vor, ähnlich wie sich auch da und dort im blauen Steinsalz feinst verteiltes Natrium findet.

Wie in der Natur der zur Abspaltung von Kalium oder Natrium und damit zur Bildung der blauen Salze aus den Chloriden erforderliche sehr bedeutende Energieaufwand gedeckt werden konnte, ist gegenwärtig noch nicht endgültig festgestellt, doch steht diese Erscheinung sicher im Zusammenhang mit dem Auftreten von freiem Wasserstoff und Helium in den Carnallit- und Sylvinlagern. Nach E. Erdmann enthält das einem Stollen des Leopoldshaller Salzwerkes entströmende Gas 83,6 Proz. Wasserstoff, 4,4 Proz. Methan und 12 Proz. Rest, in dem neben beträchtlichen Mengen Helium auch Neon gefunden wurde. Auf das ursprüngliche Gas wird der Gehalt an Edelgasen zu mindestens 0,17 Proz. berechnet, so daß bei einer Ausströmungsgeschwindigkeit von 3 Litern pro Minute in den  $4\frac{1}{2}$  Jahren, seitdem diese Erscheinung beobachtet wurde, mehr als  $12\text{ m}^3$  Helium und Neon ausgetreten sind. Da nun Helium bei einigen radioaktiven Umwandlungen entwickelt wird, liegt es nahe, anzunehmen, daß dieses sowie der Wasserstoff und das metallische Kalium im blauen Sylvin durch die Einwirkung radioaktiver Vorgänge entstanden sind.

Als radioaktive Substanz, der diese Wirkungen zugeschrieben werden können, kommt das Kalium selbst in Betracht, da alle Kaliumverbindungen, auch die aus Urgesteinen abgesehenen, ebenso wie die Kaliummineralien der norddeutschen Salzlager  $\beta$ -Strahlen (freie negative Elektronen) aussenden, und zwar in einer Stärke, die dem Kaliumgehalt direkt proportional ist. Wenn auch die Radioaktivität der Kaliumsalze nur  $\frac{1}{1000}$  von der des Urans beträgt, so erscheint es bei den ungeheuren Mengen angehäufter Kaliummineralien und bei der nach etwa 50 Millionen Jahre zu schätzenden Zeit, seit der diese Lager bestehen, wohl möglich, daß die  $\beta$ -Strahlen aus dem Kalium die erwähnten Veränderungen hervorgebracht haben.

**Darstellung.** Zur Darstellung von metallischem Kalium hat man früher Kaliumcarbonat mit Kohle in eisernen Retorten bei heller Glut reduziert:  $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{C} = 2\text{K} + 3\text{CO}$ , und die Kaliumdämpfe in Petroleum kondensiert. Als Übelstand ergab sich aber die schwer zu vermeidende Bildung von Kohlenoxydkalium,  $\text{C}_6\text{O}_6\text{K}_6$  (Kaliumsalz des Hexaoxybenzols), wenn die Abkühlung der Dämpfe nicht sehr rasch erfolgte. Diese gelbliche, höchst merkwürdige Verbindung geht an feuchter Luft in sehr explosive Produkte über und ist in größeren Mengen kaum gefahrlos zu handhaben. Deshalb stellte man später das Kalium dar durch Elektrolyse von geschmolzenem Ätzkali, KOH, oder Cyankalium, KCN, ferner durch Reduktion von Ätzkali oder



Schwefelkalium mit Aluminium, Magnesium, auch mit Eisen, sowie durch Umsetzung von Calciumcarbid mit Fluorkalium; doch hat die Gewinnung von Kalium im Vergleich mit der Gewinnung von Natrium nur untergeordnete Bedeutung, weil das Kalium teurer ist als das Natrium und seine größere Reaktionsenergie die technische Verwendung zu gefährlich macht.

Will man für besondere Zwecke das Kalium in feinste Verteilung bringen, so schmilzt man das käufliche Metall unter reinem Paraffin bei  $100^{\circ}$ , steigert die Temperatur auf 150 bis  $180^{\circ}$  und gießt dann die Schmelze in siedendes Toluol. Beim Umschütteln nimmt das Metall äußerst feine Zerteilung an, die auch beim Abkühlen erhalten bleibt. Solches Kaliumpulver reduziert die Toluollösungen von Phosphortrichlorid, Arsen-, Antimon-, Wismut-, Zinn-, Bor-, Titanchlorid zu den freien Elementen (A. Vournasos).

**Eigenschaften.** Das Kalium ist ein weiches, mit dem Fingernagel zerteilbares, silberweißes Metall von hohem Glanz, der aber nur in völlig trockener Wasserstoffatmosphäre erhalten bleibt. An feuchter Luft bedeckt sich die glänzende Schnittfläche sofort mit einer trüben Schicht von Kaliumhydroxyd. Unter Petroleum aufbewahrt, bildet sich ein dunkler Überzug, unter ganz reinem flüssigen Paraffin bleiben die Stücke ziemlich blank.

Der Dampf ist in der Nähe des Siedepunktes ( $757,5^{\circ}$ ) grünlich gefärbt, bei heller Rotglut violett, indem nach dem Kirchhoffschen Satz bei tieferer Temperatur die Strahlen absorbiert werden, die bei hoher ausgesendet werden. (Umkehr des Spektrums, s. bei Natrium.)

Die spezifische Wärme wurde bei niederer Temperatur zu 0,1662 gefunden, woraus nach der Regel von Dulong und Petit das ungefähre Atomgewicht  $6,4 : 0,1662 = 38,5$  folgt. Da nach der Analyse von Kaliumchlorat und von Kaliumchlorid das Äquivalentgewicht des Kaliums  $= 39,10$  ist, haben wir diese Zahl und nicht etwa ein ganzes Vielfaches davon als Atomgewicht anzunehmen. Auf Wasser wirkt das Metall nach der Gleichung:  $2K + 2H_2O = 2KOH + H_2 + 93 \text{ Cal.}$  (bei Gegenwart von viel Wasser) so heftig ein, daß sich der Wasserstoff entzündet und, durch die Kaliumdämpfe gefärbt, mit rötlichvioletter Flamme verbrennt. Alle Kaliumverbindungen färben eine Wasserstoff- oder sonstige Gasflamme rötlichviolett, und aus dem Spektrum kann man die Gegenwart von Kalium auch bei 100 000facher Verdünnung mit anderen Stoffen noch erkennen (s. die Spektraltafel der Alkalimetalle).

Mit trockenem Wasserstoff von 1,5 Atmosphärendruck verbindet sich das Kalium oberhalb  $500^{\circ}$  zu dem in farblosen Nadeln kristallisierenden Kaliumhydrid,  $KH$ , das bei Rotglut wieder in die Komponenten zerfällt, an der Luft alsbald Feuer fängt, Kohlendioxyd bei gewöhnlicher Temperatur zu Ameisensäurem Kalium bindet:  $KH + CO_2 = HCO_2K$ , und mit Schwefeldioxyd Hyposulfit liefert:  $2KH + 2SO_2 = S_2O_4K_2 + H_2$ .

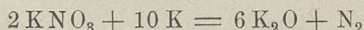
Wegen seiner außerordentlichen Fähigkeit, den Sauerstoff oder auch die Halogene zu binden, ist das Kalium ein sehr energisches Reduktionsmittel; doch wird es hierin von Magnesium und Aluminium noch übertroffen, die zudem den Vorteil leichterer Handhabung bieten.



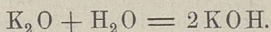
An der Luft verbrennt das Kalium zunächst zum Tetroxyd,  $K_2O_4$ , das man am besten darstellt durch Auftragen kleinerer Stücke von metallischem Kalium auf eine schräg geneigte Rinne aus Aluminiumblech, die von unten mit einem Teclubrenner so stark erhitzt wird, daß das Kalium Feuer fängt und dann dem durch die Wärmebewegung der Luft von unten zugesaugten Luftstrom entgegenläuft. Unter glänzender Feuererscheinung bildet sich eine unten abfließende Schmelze von Tetroxyd, die nach dem Erkalten zu einer bräunlich orangefelben kristallisierten Masse erstarrt. Auf Kupfer-, Silber-, Eisen-, Platin-, Goldblech abgebrannt, überträgt das brennende Kalium den Sauerstoff auf diese Metalle und führt sie in die höchsten Oxyde über (K. A. Hofmann). Die Struktur dieses Tetroxyds wird von W. Traube durch die Formel  $(K-O-O-K):O_2$  ausgedrückt (s. auch bei Ozon). Verdünnte Säuren spalten das Tetroxyd in Kaliumsalz, Sauerstoff und Wasserstoffperoxyd, mit Wasser wird stürmisch freier Sauerstoff entwickelt, während Ätzkali,  $KOH$ , in Lösung geht.

Trifft das Tetroxyd mit metallischem Kalium zusammen oder verbrennt dieses unter vermindertem Luftzutritt, so entsteht das normale Kaliumoxyd,  $K_2O$ .

Dieses stellt die Badische Anilin- und Sodafabrik aus Kalisalpeter dar durch Erhitzen mit metallischem Kalium bei Luftzutritt:



als sehr unbeständige farblose Masse, die bei gewöhnlicher Temperatur den Sauerstoff der Luft aufnimmt und mit Wasser in heftiger Reaktion Kaliumhydroxyd bildet:



### Kaliumhydroxyd, $KOH$ ,

auch Ätzkali, Kalihydrat, Kalium causticum, Lapis causticus genannt, ist die technisch wichtigste Kaliumverbindung.

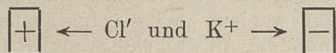
Zur Darstellung hat man früher die durch Auslaugen von Holz-asche bereitete Pottaschelösung ( $K_2CO_3$ ) mit gelöschtem Kalk  $[Ca(OH)_2]$  kaustifiziert:  $K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2KOH + CaCO_3$ , und die Lauge meist ohne weiteres zur Herstellung von Seife verwendet, indem man sie auf Fette wirken ließ und die gelöste Kaliseife (stearin- und palmitinsaures Kalium) mittels Kochsalz in feste Natronseife überführte.

Auch heute noch stellt man beträchtliche Mengen Ätzkali nach diesem Verfahren dar, wobei man aber das kohlen-saure Kalium aus Kaliumchlorid, Magnesia und Kohlendioxyd nach dem weiter unten zu besprechenden Prozeß von Engel gewinnt.

Gegenwärtig steht die Elektrolyse von Kaliumchloridlösungen zur Gewinnung von Ätzkali dem alten Verfahren an wirtschaftlicher Bedeutung weit voran.



Elektrolysiert man eine wässrige Kaliumchloridlösung im Hofmannschen Apparat mit Kohleelektroden, so tritt nach dem Schema:



das Chlorion an die Anode und wird dort zu freiem Chlor entladen, das als  $\text{Cl}_2$ -Molekül sich zunächst im Wasser löst und nach erfolgter Sättigung des Wassers als Gas entweicht. Das an der Kathode entladene Kaliumion wirkt als freies Kalium sofort auf das Wasser und bildet neben freiem Wasserstoff Ätzkali,  $\text{KOH}$ , das sich in der Kathodenflüssigkeit anreichert, durch Einengen, wobei das Kaliumchlorid zuerst auskristallisiert, weiter konzentriert und schließlich in fester Form gewonnen wird. Als wertvolle Nebenprodukte erhält man dabei Chlor und Wasserstoff.

Der technischen Durchführung dieses im Prinzip höchst einfachen Verfahrens stehen aber verschiedene Schwierigkeiten entgegen, die erst in neuester Zeit behoben werden konnten. Zunächst erfordert diese Elektrolyse einen sehr hohen Aufwand an elektrischer Energie; denn wie schon öfters erwähnt wurde, braucht man zur Abscheidung eines Gramm-Äquivalents unabänderlich 96500 Coulomb, wenn alle Verluste vermieden werden. Bei den Alkalien stellt sich die Ausbeute infolge ihres niederen Äquivalentgewichtes dem Gewichte nach geringer als bei den meisten Schwermetallen. Z. B. scheidet dieses elektrische Quantum 107,9 g Silber oder 197,2 g Gold, aber nur 39,1 g Kalium oder 23,0 g Natrium ab.

Zudem brauchen die Alkaliverbindungen wegen ihrer sehr großen Bildungsenergie eine weit höhere Zersetzungsspannung als die meisten anderen Metallsalze. Für die Chlorkaliumelektrolyse sind 3,5 bis 4 Volt Spannung erforderlich. Da 1 Amp. in 1 Sekunde 1 Coulomb befördert, sind für 39,1 g Kalium nötig:  $\frac{96500}{60 \times 60}$  Amperestunden bei 3,5 Volt Spannung, und da 1 Wattstunde gleich ist 1 Amperestunde bei 1 Volt Spannung, braucht man für 39,1 g Kalium = 56,1 g  $\text{KOH}$  rund 94 Wattstunden oder, wenn man die unvermeidlichen Verluste an Stromenergie berücksichtigt, für 1 kg Ätzkali mindestens 2000 Wattstunden = 2 Kilowattstunden.

Deshalb konnte man an die Einführung des Elektrolysiervfahrens für die Ätzkali-, für die Chlor- und für die Wasserstoffgewinnung erst herangehen, als durch die Dynamomaschine die Stromerzeugung im großen zu billigen Preisen ermöglicht wurde. Die Kosten für 1 Kilowattstunde schwanken je nach der zum Betrieb der Maschinen gebotenen Energiequelle von 0,6 bis 4  $\frac{1}{2}$ .

Die chemischen Werke Griesheim Elektron führten 1890 dieses Verfahren in Bitterfeld ein mit Hilfe der dortigen äußerst billigen, durch Tagebau zu gewinnenden Braunkohlen, welche die Kosten für 1 Kilowattstunde auf etwa 1  $\frac{1}{2}$  stellen lassen.

Als Material für die Anode können nur Stoffe verwendet werden, die vom Chlor nicht angegriffen werden, wie Iridium oder Iridiumplatinlegierungen in Form von Drahtnetzen. Retortenkohle und Graphit widerstehen zwar dem Chlorgas, nicht aber dem an der Anode gleichfalls auftretenden Sauerstoff. Dieser stammt aus dem Ätzkali, das sich mit steigender Konzentration zunehmend an der Stromleitung beteiligt gemäß seiner Ionenspaltung:  $\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{OH}'$ .

Dem anodisch entwickelten Sauerstoff und dem Chlor widersteht der Achesongraphit sowie der bei 1500 bis 1600<sup>0</sup> geschmolzene Magnetit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,

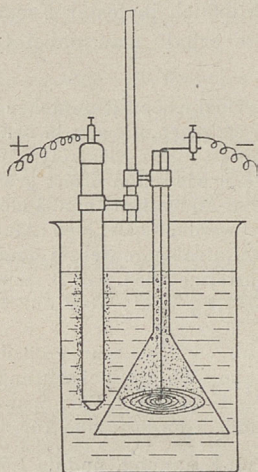


der von den Griesheimer Werken in Form von Platten und zylindrischen Stäben gegossen wird, aber einen ziemlich hohen Leitungswiderstand bietet.

Als sehr wesentliche Bedingung für die Erzielung einer guten Stromausbeute muß verhindert werden, daß die im Kathodenraum entstehende Lauge durch Diffusion an die Anode gelangt, weil sie dort mit dem Chlor zu Chlorid und Hypochlorit, weiterhin auch zu Chlorat umgesetzt wird.

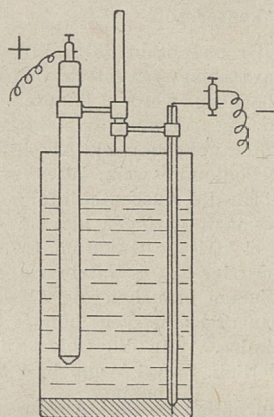
Diese Trennung des Kathodenproduktes vom anodisch entwickelten Chlor erreicht man durch folgende Verfahren: 1. Diaphragmenverfahren. Man schaltet als trennende Schicht eine Wand aus Zement und Kochsalz ein, die unter Auflösung des letzteren genügend porös wird, um die Ionen durchtreten zu lassen und mithin den Stromdurchgang zu gestatten, aber die Diffusion

Fig. 94.



Glockenverfahren  
zur Alkalidarstellung.

Fig. 95.



Quecksilberverfahren  
zur Alkalidarstellung.

von Lauge und Chlorwasser verhindert; oder man überschichtet die durchlöchernte Kathode mit einem Schlick aus Asbest und Gips, der als Diaphragma wirkt, während die Lauge aus den Kathodenöffnungen abfließt. 2. Glockenverfahren, wobei die spezifisch schwere Lauge unter einem glockenartigen Gefäß nach unten sinkt und sich so aus der Elektrolytflüssigkeit absondert. 3. Quecksilberverfahren. Hier dient Quecksilber als Kathode und nimmt das Natrium oder Kalium als Amalgam auf, das dann, durch Schaukelbewegung des Elektrolysiertroges aus dem Anodenraum fortgenommen und in einem besonderen Raume als positiver Pol gegen eine Hilfskathode geschaltet, an Wasser das Metall als Ätzalkali abgibt. Danach flutet das Quecksilber wieder in den Anodenraum zurück, wird dort als Kathode neuerdings mit dem Alkalimetall gesättigt usw.

Um diese letzteren in ihren Einzelheiten hier nicht näher zu besprechenden Verfahren dem Prinzip nach kennen zu lernen, bedient man sich zweckmäßig der folgenden Versuchsanordnungen.

1. Fig. 94. Die Anode besteht aus einem Magnetit- oder Acheson-graphitstab, die Kathode aus einem spiralförmig aufgewickelten starken Platindraht. Als Elektrolyt dient eine 20- bis 30proz. Kaliumchlorid-



lösung. Von Zeit zu Zeit nimmt man mit einer Pipette Proben der Flüssigkeit unter dem Trichter aus dem Kathodenraum fort und überzeugt sich von der Zunahme des Alkaligehaltes.

2. Fig. 95. Elektrolyt und Anode sind die gleichen wie vorhin; als Kathode dient am Boden des Gefäßes Quecksilber, dem die negative Elektrizität durch einen mittels Glasrohr isolierten Eisendraht zugeführt wird. Als Stromquelle gebraucht man in beiden Fällen vier hintereinander geschaltete transportable Akkumulatoren. Nach 10 bis 20 Minuten enthält das Quecksilber genügend Kalium, um nach dem Herausnehmen an reines Wasser beträchtliche Mengen Ätzkali abzugeben.

Das Quecksilber spielt hierbei die Rolle eines Lösungsmittels für Kalium oder Natrium und schützt diese vor der augenblicklichen Wirkung des Wassers, indem diese Amalgame das Alkalimetall nur langsam in das Wasser austreten lassen, wo dann die normale Reaktion:  $2K + 2H_2O = 2KOH + H_2$  erfolgt.

Die im Vergleich mit den freien Metallen Kalium und Natrium erhöhte Widerstandsfähigkeit ihrer Amalgame gegenüber dem Wasser erklärt sich aus der ziemlich beträchtlichen Energieabnahme, mit der die Amalgambildung verbunden ist. Taucht man in schwach erwärmtes, völlig trockenes Quecksilber ein an einem Eisendraht aufgespießtes Stück Kalium oder Natrium, so erfolgt unter Zischen und Dampfentwicklung die Vereinigung. Die Wärmeentwicklung ist so erheblich, daß die Alkalimetalle Feuer fangen, wenn sie nicht sofort unter die Oberfläche des Quecksilbers gedrückt werden.

Schon bei einem Gehalt von 1,5 Proz. Natrium oder Kalium wird das Quecksilber dickflüssig, bei 3 Proz. ist das Amalgam fest, und es kristallisieren dann Verbindungen aus, wie  $HgNa_3$  oder auch  $Hg_3Na$ . Wegen der gemäßigten Umsetzung mit dem Wasser oder mit Alkoholen sind diese Amalgame wertvolle Reduktionsmittel, die man in der organischen Chemie vielfach zu ausgiebigen Anlagerungen von Wasserstoff (Hydrierungen) gebraucht.

Die in der Technik durch Elektrolyse gewonnene Lauge läßt beim Konzentrieren auf 50 Proz. KOH den größten Teil des beigemengten Chlorids auskristallisieren. Weiterhin kristallisiert das Ätzkali als Dihydrat  $KOH \cdot 2H_2O$  und als Monohydrat, schließlich bei 85 Proz. KOH scheidet sich wasserfreies KOH ab.

Durch Umkristallisieren des Dihydrats aus Wasser oder durch Lösen des rohen Ätzkalis in Alkohol (Kalium causticum alkohole depuratum) gewinnt man das gereinigte Alkali, das in einem silbernen Rührkessel im Vakuum bei  $260^\circ$  wasserfrei wird. Das Stangenätzkali des Handels enthält außer etwas Chlorid meist 20 Proz. Wasser. Für besondere analytische Zwecke stellt man Kaliumhydroxyd und Natriumhydroxyd aus den Metallen dar durch allmähliche Umsetzung mit Wasserdampf als Kalium- bzw. Natriumhydroxyd ex metallo paratum.

Kalilauge greift Glas und Tongeräte, namentlich in der Wärme, unter Auflösung der Kieselsäure stark an. In Formen aus Bronze kann man das Ätzkali zu Stangen gießen. Auch Kupfer widersteht der Einwirkung gut, noch besser Silber und am besten Gold. Platingefäße werden von schmelzendem Ätzkali zerstört. Nickel- oder Eisentiegel sind bei Luftabschluß gegen diese Schmelze ziemlich beständig.



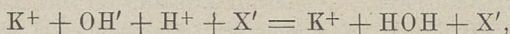
Kaliumhydroxyd ist eine weiße, kristalline Substanz vom spez. Gew. 2,044, die wasserfrei bei dunkler Rotglut, in Gegenwart von 20 Proz. Wasser schon bei 200° schmilzt, an feuchter Luft zerfließt und sich in Wasser unter starker Wärmeentwicklung löst, bei +15° bis zu 52 Proz. KOH. Auch Äthyl- und besonders Methylalkohol lösen bedeutende Mengen auf (alkoholische Kalilauge).

Aus dem spezifischen Gewicht kann man den Prozentgehalt wässriger Kalilauge an Hand der folgenden Tabelle entnehmen:

Prozente KOH . . .	1	5	10	15	20	25
$d_4^{15}$ . . . . .	1,0083	1,0452	1,092	1,1396	1,1884	1,2387
Prozente KOH . . .		30	35	40	45	50
$d_4^{15}$ . . . . .		1,2905	1,3440	1,3991	1,4558	1,5143

Die wässrige Lösung des Kaliumhydroxyds stellt den Typus einer starken Base dar. In der Tat ist sie von den leichter zugänglichen Substanzen diejenige, welche in Lösung die meisten Hydroxylionen OH' enthält. Das Maximum der OH'-Konzentration liegt, nach der spezifischen Leitfähigkeit gemessen, bei 6,7 Mol KOH im Liter, also bei einer 37,5 proz. Kalilauge. Bei höheren Konzentrationen übertrifft der Rückgang der Dissoziation  $\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{OH}'$  die Zunahme des Gesamtgehaltes, so daß der Gehalt an Hydroxylionen wieder abnimmt. Diese 37,5 proz. Kalilauge enthält 2,3 Mol OH' = 39,1 g in 1 Liter.

Mit Säuren vereinigt sich das Kaliumhydroxyd unter Wasserabspaltung zu Salzen, wobei die Wärmeentwicklung so beträchtlich ist, daß mit starken Säuren, z. B. beim Auftropfen von konzentrierter Schwefelsäure auf gepulvertes Ätzkali, Explosion erfolgt. In stark verdünnten Lösungen spielt sich die Salzbildung in der Weise ab, daß nur die Hydroxylionen mit den Wasserstoffionen sich zu Wasser vereinigen, während die Metallionen und Säureionen nach wie vor als solche getrennt bleiben:



wo X den Rest der Salzsäure, Salpetersäure oder sonst einer starken Säure bedeutet. In derselben Weise wie Kalilauge werden auch die verdünnten Lösungen anderer starker Basen von starken Säuren lediglich unter Wasserbildung aus OH' und H<sup>+</sup> neutralisiert, woraus es sich erklärt, daß die Wärmeentwicklung hierbei stets annähernd dieselbe, nämlich 13,70 Cal. für 1 g Äquivalent, d. h. für die 1 g Wasserstoff entsprechende Menge, ist (s. auch unter Ammoniak, Salpetersäure, Salzsäure und Phosphorsäure).

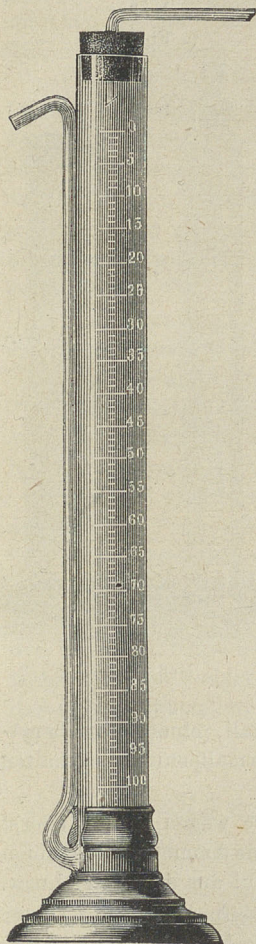
Um den Gehalt einer Lösung an Alkalien oder anderen Basen zu bestimmen, mißt man die Menge einer Säure von bekanntem Gehalt in Kubikzentimetern, die erforderlich ist, um die alkalische Färbung eines zugesetzten Indikators, wie Phenolphthalein, Lackmus, Rosolsäure, Cochenille, zum Verschwinden bzw. zum Umschlag zu bringen, und umgekehrt ermittelt man den Gehalt einer Säurelösung aus dem Verbrauch an verdünnter Kalilauge bis zum Auftreten der alkalischen Reaktion.



Zu diesen Messungen dienen kalibrierte Büretten, Pipetten, Meßkolben und Meßzylinder (s. die Fig. 96 bis 101).

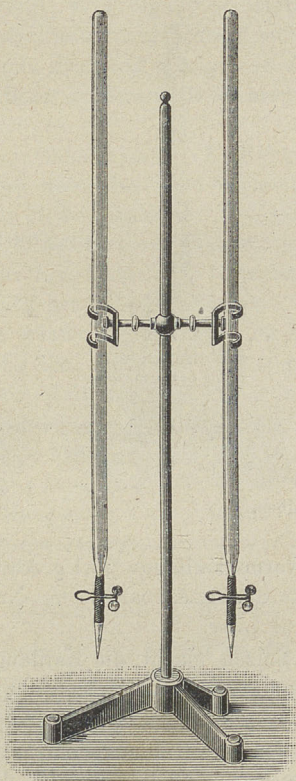
Dieselben Geräte braucht man auch zur Bestimmung oxydierend oder reduzierend wirkender Stoffe in der Jodometrie (s. unter Jod) und

Fig. 96.



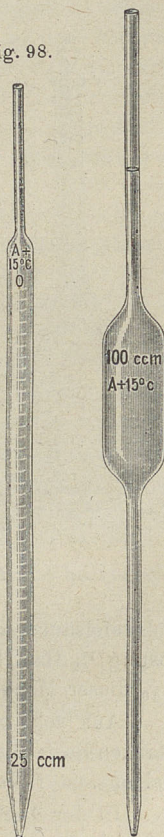
Ausgüßbürette  
nach Gay-Lussac.

Fig. 97.



Tropfbürette.

Fig. 98.



Teilstrich-  
pipette.

Pipette.

ganz allgemein in der Maßanalyse, worunter man die Gehaltsbestimmung von Stoffen aus dem Verbrauch einer damit reagierenden Lösung versteht.

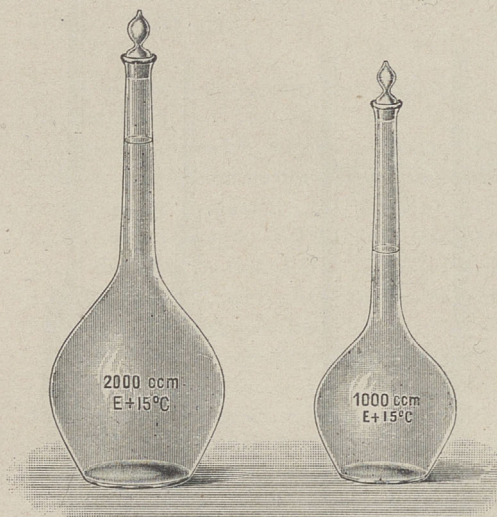
Um aus der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter des Reagens ohne besondere Umrechnung die Menge der gesuchten Substanz zu erfahren, verwendet man in der Maßanalyse sogenannte Normal- oder



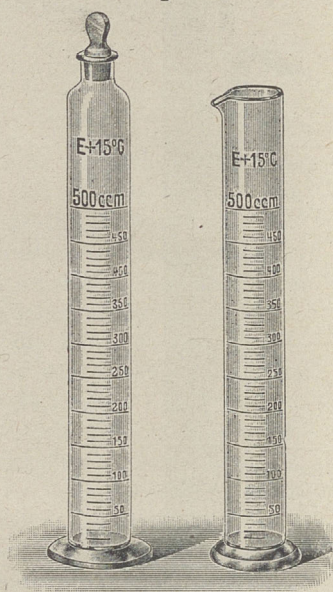
$\frac{1}{10}$ -Normallösungen, kurz mit  $n$  oder  $n/10$  bezeichnet. Eine Normallösung enthält in 1 Liter das Äquivalentgewicht der wirksamen Substanz in Grammen, d. h. die Menge, die sich mit 1 g Wasserstoff umsetzt. Eine Normalsäure enthält demnach in 1 Liter 1 g reaktionsfähigen Wasserstoff, z. B. eine Normalsalzsäure 36,5 g Chlorwasserstoff, eine Normalschwefelsäure  $\frac{1}{2} \text{SO}_4\text{H}_2 = 49,03 \text{ g}$

Fig. 101.

Fig. 100.



Meßkolben.



Meßzylinder.

Schwefelsäure, eine Normalkalilauge 56,1 g Ätzkali, eine Normalbarytlösung  $\frac{1}{2} \text{Ba}(\text{OH})_2 = 85,7 \text{ g}$  Ätzbaryt.  $\frac{1}{10}$ -Normallösungen enthalten  $\frac{1}{10}$  dieser Mengen in 1 Liter.

Aus sehr vielen Salzen macht die Kalilauge wegen ihrer äußerst starken Basizität die anderen Basen frei; so treibt sie Ammoniak aus seinen Salzen aus, fällt Kupferhydroxyd, Eisenhydroxydul aus dem Vitriol usw.

In der Technik dient die Kalilauge zur Verseifung der Fette (Ester der Fettsäuren mit Glycerin) und liefert dabei die Kalisalze der Stearin- und Palmitinsäure, die als weiche Seife oder Schmierseife bekannt sind, zum Unterschied von den festen Natronseifen.

Mit schmelzendem Ätzkali ersetzt man in der Teerfarbentechnik die Sulfogruppen gegen Hydroxyl und stellt so aus Naphthalinsulfosäuren die Naphthole, aus Anthrachinonsulfosäure das Alizarin dar usw.

Wegen der sehr stark ätzenden Wirkungen hat man früher Stangen-ätzkali in der Medizin bei der Behandlung von Wunden und Geschwüren gebraucht. Es ist darauf aufmerksam zu machen, daß Ätzkalkali alle



tierischen Gewebe zerstört und bei längerer Einwirkung auch die Cellulose angreift. Auf die vielseitigen sonstigen Verwendungen von Ätzkali wird an den entsprechenden Stellen noch hingewiesen werden.

Von den Salzen des Kaliums wie allgemein von den Salzen der Metalle sollen hier nur die für das betreffende Metall besonders charakteristischen oder die wegen des natürlichen Vorkommens wichtigen besprochen werden. In allen anderen Fällen ist unter den betreffenden Säuren nachzusehen.

Das Kaliumchlorid,  $KCl$ , ist als Sylvin schon erwähnt worden. Da die vorhandenen Mengen dieses Minerals den technischen Bedarf an Kaliumchlorid bei weitem nicht decken, stellt man aus dem massenhaft vorhandenen Carnallit,  $KCl \cdot MgCl_2 + 6H_2O$ , das Kaliumchlorid dar, indem man das Mineral mit wenig Wasser auf höhere Temperaturen erhitzt, wobei weitgehende Spaltung erfolgt, so daß das Kaliumchlorid teilweise schon in der Hitze, größtenteils während des Abkühlens auskristallisiert.

Mit den an Magnesiumchlorid reichen Endlaugen geht etwas Kaliumchlorid verloren, daneben auch das stets vorhandene Rubidiumchlorid. Über die Gewinnung von Brom aus diesen Endlaugen siehe unter Brom.

Das Kaliumchlorid bildet farblose Würfel vom Schmelzpt.  $773^0$ ; es geht bei heller Glut unzersetzt flüchtig. Die Dampfdichte wurde von Nernst entsprechend  $KCl$  bei  $2000^0$  gefunden.

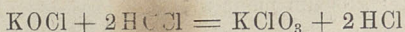
Die heiß gesättigte wässrige Lösung siedet bei  $109,6^0$  und enthält auf 100 Tle. Wasser 59,3 Tle., die bei  $0^0$  gesättigte 28,5 Tle. Salz.

Der Geschmack von Kaliumchlorid ist salzig, aber dabei etwas brennend. Zum Unterschied von Natriumchlorid oder Kochsalz wirkt das Kaliumchlorid wie alle löslichen Kalisalze in größeren Mengen auf den tierischen Organismus deutlich giftig; dieser bedarf aber doch neben Natrium- auch kleiner Mengen an Kaliumsalzen, wie daraus hervorgeht, daß in den Blutzellen diese letzteren überwiegen.

### Kaliumchlorat, $KClO_3$ ,

chlorsaures Kalium, Kalium chloricum der Pharmakopöe,

entsteht, wie schon beim Chlor ausführlich besprochen wurde, beim Sättigen von Kalilauge mit Chlor in der Wärme oder bei der Elektrolyse von Kaliumchloridlösungen, wenn durch Umrühren das kathodisch gebildete Ätzkali mit dem anodisch frei gemachten Chlor gemischt wird. In der Kälte entsteht zunächst Hypochlorit,  $KOCl$ , das dann mit unterchloriger Säure in der Wärme nach



sich zu Chlorat umsetzt (s. unterchlorige Säure und Chlorsäure). Auch durch Umsetzung von Kaliumchlorid mit dem beim Einleiten von Chlor in heiße Kalkmilch gebildeten Calciumchlorat wird das Kaliumchlorat erhalten. Die jährliche Produktion in Deutschland beträgt ungefähr 18000 t.



Das Kaliumchlorat bildet farblose, stark glänzende monokline Kristallblättchen vom spez. Gew. 2,344 bei 17° und dem Schmelzp. 357°. 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 3,3 g, bei 10° 5 g, bei 20° 7,1 g, bei 30° 10,1 g, bei 80° 39,6 g, bei 100° 56 g, bei 104,4°, dem Siedepunkt der gesättigten Lösung, 69,2 g Kaliumchlorat. Wegen dieser mit der Temperatur stark ansteigenden Löslichkeit läßt sich das Salz aus Wasser sehr gut umkristallisieren und in einem Zustande der Reinheit gewinnen, wie wenige andere Stoffe. Deshalb eignet sich das Kaliumchlorat als Grundlage der genauesten Atomgewichtsbestimmungen nach dem von Stas eingeführten Verfahren. Erhitzt man nämlich das Kaliumchlorat über 450°, so geht aller Sauerstoff fort und es hinterbleibt Chlorkalium:  $\text{KClO}_3 = \text{KCl} + 3\text{O}$ .

Durch Wägen des Gewichtsverlustes und des zurückbleibenden Chlorids erfährt man das Gewichtsverhältnis von  $3\text{O} = 3 \times 16 \text{ g}$  Sauerstoff zu 1 g-Mol Kaliumchlorid und damit das Gewicht  $\text{K} + \text{Cl} = 74,555$ . Fällt man nachher das Kaliumchlorid mit Silbernitrat, so findet man, daß aus 74,555 g Kaliumchlorid hervorgehen 143,338 g Chlorsilber, und da man dieses aus 107,88 g Silber aufbauen kann, sind im g-Mol Chlorsilber enthalten  $143,338 - 107,88 = 35,458 \text{ g}$  Chlor, und mithin ist diese Zahl das genaue Atomgewicht des Chlors. Zieht man dieses ab vom g-Molgewicht des Kaliumchlorids  $= 74,555 - 35,458$ , so folgt das Atomgewicht des Kaliums zu 39,097 (A. Stähler). Wegen dieser einfachen und mit größter Genauigkeit durchführbaren Ableitung der Atomgewichte vieler Elemente aus dem Atomgewicht des Sauerstoffs hat man für dieses die runde Zahl 16 statt der unter der Annahme  $\text{H} = 1$  sich ergebenden Zahl 15,879 als Basis der Atomgewichte festgesetzt (s. Atomgewichte unter Wasserstoff). Natürlich setzt diese Art der Atomgewichtsbestimmungen die Kenntnis der Molekularformeln der betreffenden Verbindungen voraus.

Der Zerfall von Kaliumchlorat nach:  $2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$  entwickelt 19,6 Cal. und ist als exotherme Reaktion leicht katalysierbar. Man kann durch Beimischen von  $\frac{1}{10}$  des Gewichts an Braunstein ( $\text{MnO}_2$ ) oder Kobaltioxyd,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , Vanadinpentoxyd, Wolframsäure schon bei 150° glatten Zerfall des Chlorats bewirken, ohne daß sich hierbei der Katalysator bleibend verändert. Entsprechend dem früher über Katalyse bei Knallgas, Wasserstoffperoxyd, Schwefeltrioxyd Mitgeteilten leistet der Katalysator selbst keine chemische Arbeit, sondern seine Gegenwart genügt, um durch Oberflächenwirkung die im molekularen Bau des Chlorats begründete Hemmung zu beseitigen und dadurch das Energiegefälle im Sinne der exothermen Zersetzung auszulösen. Damit erniedrigt er die Temperatur des Zerfalls um mehr als 200°.

Im strengen Sinne des Wortes ist das Kaliumchlorat nicht labil, denn bei gewöhnlicher Temperatur bleibt es unbegrenzt lange Zeit bestehen; es wird erst bei höherer Temperatur, zumal in Gegenwart des Katalysators, labil. Solche Systeme, die ein begrenztes Beständigkeitsgebiet besitzen, außerhalb dessen sie labil sind und demgemäß unter



Energieentwicklung sich umlagern, nennt man nach W. Ostwald metastabil. Die umgekehrte Reaktion, Bildung von Chlorat aus Chlorid und Sauerstoff, tritt nicht ein, weil sie einen Energieverbrauch erfordert, der in diesem Falle aus der Wärme nicht gedeckt werden kann, weil die Wärme als molekulare Bewegungsform nicht die Synthese, sondern zunächst die Spaltung komplizierterer Moleküle in einfachere bewirkt.

Infolge des unter Energieentwicklung vor sich gehenden Zerfalls in Chlorid und Sauerstoff wirkt das Kaliumchlorat bei höherer Temperatur als äußerst heftiges Oxydationsmittel.

Gibt man zu schmelzendem Chlorat im Reagenzglas kleine Stücke Schwefel oder Kohle, so verbrennen diese mit intensivster Lichtentwicklung. Genügt die Menge der brennbaren Substanz nicht, um allen Sauerstoff des Chlorats zu verbrauchen, so wird infolge der hohen Temperatur der überschüssige Sauerstoff frei und kann zu anderweitigen Oxydationen dienen. Hierauf beruht die Verwendung von Gemischen aus Kaliumchlorat mit einigen Prozenten Harz, Magnesiumpulver usw. in Patronenform zur Sauerstoffentwicklung für Intensivglühlicht, Gebläse, auch für Atmungszwecke in abgeschlossenen Räumen. Berührt man eine solche Sauerstoff-Chloratpatrone mit einem glimmenden Span, so erfolgt ruhige allmähliche Zersetzung unter Sauerstoffabgabe.

Die größten Mengen Kaliumchlorat verbraucht die Zündholzindustrie, indem die Zündmasse der gegenwärtig fast ausschließlich gebrauchten Sicherheitszündhölzchen aus chlorsaurem Kali und Schwefelantimon oder Schwefel hergestellt wird. Diese entzündet sich beim Reiben an der mit rotem Phosphor bedeckten Fläche, weil das Chlorat in Berührung mit rotem Phosphor schon durch geringe mechanische Einwirkung von Reibung, Stoß und Schlag explosionsartig heftig reagiert.

Die fertige Mischung aus 4 Tln. Chlorat, 1 Tl. rotem Phosphor und etwas Leim oder Gummi detoniert unter dem Hammer mit lautem Knall; sie diente früher als Armstrongsche Mischung zur Füllung von Schlagröhrchen für Geschütze, gegenwärtig bildet sie den Inhalt der Zündblättchen.

Auch beim Reiben von chlorsaurem Kalium mit Schwefel in einer Porzellanreischale erfolgen lebhaftere Teilexplosionen, wie überhaupt Mischungen aus Chloraten und verbrennbaren Stoffen wegen ihrer Reibungsempfindlichkeit gefährlich sind. Über die Verwendung von Chloraten zu Schieß- und Sprengzwecken wird in einem besonderen Kapitel berichtet werden. Bezüglich der Reaktionen des Chlorats in wässerigen Lösungen, seiner Zersetzung durch Säuren und der Aktivierung von Chloratlösungen durch Osmiumtetroxyd s. unter Chlorsäure.

In der Medizin gebraucht man wässrige Lösungen von Kaliumchlorat als Gurgelwasser, weil sie ausgeprägte Desinfektionskraft gegen Angina (Rachenentzündung) besitzen. Doch ist hierbei besondere Vorsicht geboten, weil beim Eindringen in den Magen das Chlorat stark giftig wirkt und bei längerem Gebrauch sich auch eine Zerstörung des roten Blutfarbstoffs (Methämoglobinbildung) einstellt. Jedenfalls ist das Wasserstoffperoxyd und seine Derivate, wie Ortizon, dem Chlorat als Gurgelmittel vorzuziehen.



Das **Kaliumperchlorat**,  $\text{KClO}_4$ , überchlorsaure Kalium, entsteht aus dem Chlorat beim vorsichtigen Erhitzen auf 380 bis 400° unter geringer Sauerstoffentwicklung, hauptsächlich nach der Gleichung:  $4 \text{KClO}_3 = 3 \text{KClO}_4 + \text{KCl}$ , sofern kein Katalysator zugegen ist.

Ist die anfangs dünnflüssige Schmelze zähe und trüb geworden, so bricht man die Erhitzung ab und kristallisiert das Salz aus Wasser um: rhombische farblose Säulen vom spez. Gew. 2,524 bei 11°, die wahrscheinlich erst bei 610° schmelzen, aber schon oberhalb 450° Sauerstoff entwickeln und schließlich vollständig zerfallen nach:  $\text{KClO}_4 = \text{KCl} + 2 \text{O}_2$ .

Die Löslichkeit in 100 Tln. Wasser beträgt bei 0° 0,71, bei 25° 1,96, bei 50° 5,34, bei 100° 18,7 Tle. Perchlorat. Wegen dieser geringen Löslichkeit eignet sich das Perchlorat zur Erkennung von Kalium in Salzgemischen, indem man 20 proz. käufliche Überchlorsäure (s. dort) zugibt. In Alkohol ist das Kaliumperchlorat zum Unterschied vom Natriumperchlorat nicht löslich. Hierauf beruht die quantitative Trennung dieser Alkalien. Die früher übliche Trennungsmethode mittels Platinchlorid wird gegenwärtig kaum mehr angewendet, weil dieses durch organische Stoffe leicht zu Metall reduziert wird und damit das Kaliumplatinchlorid,  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ , verunreinigt, zumal da die Trennung von Kalium und Natrium hauptsächlich zur Bestimmung des Düngewertes im Ackerboden gebraucht wird.

Seltsamerweise finden sich nicht unerhebliche Mengen (bis zu 1 Proz.) Kaliumperchlorat im rohen Chilesalpeter, aus dem sie durch Umkristallisieren entfernt werden müssen, weil Perchlorate spezifische Gifte für die Wurzelhaare der Pflanzen sind.

Neuerdings gebraucht man größere Mengen Kaliumperchlorat in der Sprengtechnik und zieht Mischungen dieses Salzes mit Paraffin, Harz oder Teer den kaliumchlorathaltigen Sätzen vor, weil Perchlorate gegen Stoß und Reibung weniger empfindlich sind als Chlorate (s. das Verhalten von Überchlorsäure) und doch infolge ihres hohen leicht abgebbaren Sauerstoffgehaltes intensive jähe Verbrennungen bewirken können. Für diese Zwecke wird das Kaliumperchlorat durch fortgesetzte Elektrolyse des Chlorats dargestellt.

**Kaliumbromid**,  $\text{KBr}$ , gewinnt man aus dem technischen Bromeisen durch Umsetzen mit Kaliumcarbonatlösung und Kristallisieren in farblosen Würfeln vom spez. Gew. 2,7 bei 15° und dem Schmelzp. 740°, die sich bei 20° zu 65 Tln. auf 100 Tle. Wasser auflösen. Dient in der Medizin als nervenberuhigendes Schlafmittel (Einzelgabe ungefähr 1 g) und in der Photographie zur Erzeugung der lichtempfindlichen Bromsilbergelatineschicht.

**Kaliumjodid**,  $\text{KJ}$ , wird analog aus Eisenjodürjodid und Kalilauge dargestellt oder aus Kupferjodür,  $\text{Cu}_2\text{J}_2$ , indem man dieses mit Schwefelwasserstoffwasser zerlegt und die wässrige Jodwasserstoffsäure mit Kaliumcarbonat neutralisiert. Reguläre Würfel vom spez. Gew. 3,07 und dem Schmelzp. 680°, die sich bei 20° zu 144 Tln. auf 100 Tle. Wasser lösen. Auch absoluter Alkohol löst beträchtliche Mengen, nämlich 1,8 g auf 100 g Alkohol von 20,5°. Dient in der Medizin als wirksames Jodpräparat, namentlich bei luetischen Erkrankungen.



Die wässerigen Lösungen nehmen Jod auf unter Bildung lockerer Verbindungen, wie  $\text{KJ} \cdot \text{J}_2$ , die als Jodjodkaliumlösungen in der Jodometrie gebraucht werden (s. bei Jod). Vom Rubidium- und Cäsiumjodid können bis zu 4 At. Jod aufgenommen werden, und man hat aus der Zusammensetzung solcher kristallisierbarer Stoffe, wie  $\text{CsJ}_5$ ,  $\text{RbJ}_5$  oder auch  $\text{KJCl}_4$ , auf eine höhere Wertigkeit der Alkalimetalle schließen wollen. Es läßt sich aber zeigen, daß der an sich lockere Zusammenhalt dieser Moleküle nicht sowohl durch das Alkalimetall als vielmehr durch das Halogen selbst bewirkt wird. Z. B. zerfällt das Salz  $\text{KJCl}_4$  in Berührung mit Äther glatt in Chlorkalium,  $\text{KCl}$ , und Jodtrichlorid,  $\text{JCl}_3$ , und in ähnlicher Weise wirkt fortgesetzte Behandlung mit indifferenten Lösungsmitteln für das Halogen auf diese von Wells und Wheeler ausführlich untersuchten Polyhalogenide zersetzend, ohne daß sich ein Anzeichen dafür finden läßt, daß das Alkaliatom selbst mehr als ein Halogenatom bindet. Über Jodat und Hypojodit s. bei Jod.

**Kaliumcyanid**,  $\text{KCN}$ , Cyankalium, entsteht beim Erhitzen aller stickstoffhaltigen organischen Substanzen mit metallischem Kalium, in sehr guter Ausbeute z. B. aus Harnsäure und einem Stückchen Kalium im Reagenzrohr bei  $500^\circ$  in lebhafter Reaktion. Erwärmt man danach die wässrige Lösung des Rückstandes mit etwas Eisenvitriol in alkalischer Flüssigkeit, so entsteht Ferrocyankalium,  $\text{FeCy}_6\text{K}_4$ , das danach mit Eisenchlorid und Salzsäure Berlinerblau bildet. Hierauf beruht ein einfacher Nachweis von Stickstoff in kohlenstoffreicheren organischen Substanzen.

Technisch gewinnt man heute noch beträchtliche Mengen Cyankalium durch Glühen tierischer und pflanzlicher Abfälle mit Kaliumcarbonat unter Luftabschluß, Überführung des gelösten Salzes in Ferrocyankalium und Schmelzen des letzteren für sich oder in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kohle. Dabei zerfällt das Ferrocyankalium in Eisen, Kohle, Stickstoff und Cyankalium, das man durch Abfiltrieren der Schmelze auf porösen Tonfiltern oder durch Lösen in Alkohol von dem Rückstand trennt. Hat man Kaliumcarbonat zugesetzt, so ist zwar die Ausbeute an Cyankalium besser als ohne diesen Zusatz, aber diese Präparate, Liebig's Cyankalium genannt, enthalten 20 bis 30 Proz. cyansaures Kalium,  $\text{KCNO}$ . Neuerdings schmilzt man das Ferrocyankalium mit Natriummetall und gewinnt so sehr hochprozentiges Cyanid, das neben Cyankalium auch Cyannatrium enthält. Als Ausgangsmaterial für Ferrocyankalium und Cyankalium dient auch die Gasreinigungsmasse (Lamingsche Masse), ein Gemisch von Eisenvitriol mit gelöschtem Kalk, in welchem sich die Cyanide und Rhodanide des rohen Leuchtgases ansammeln.

In neuester Zeit wird Cyankalium dargestellt durch Überleiten von Ammoniakgas über Gemenge von Ätzkali oder kohlensaurem Kali und Kohle bei hoher Temperatur, doch hat das elegante Verfahren der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt zur Gewinnung von Cyannatrium aus Natrium, Kohle und Ammoniak (s. bei Natriumamid) das Cyankalium vielfach verdrängt, weil das Cyannatrium,  $\text{CNNa}$ , bei höherem Gehalt an Cyan und billigerem Preis alle technisch wichtigen Reaktionen des Cyankaliums wiedergibt.



Cyankalium kristallisiert aus Alkohol in farblosen Würfeln vom spez. Gew. 1,52; die Bildungswärme aus den Elementen beträgt 32,5 Cal. für 1 g-Mol. Im Handel findet man das Cyankalium meist in Stangen gegossen, die sich in Wasser sehr leicht lösen. Die Lösung reagiert infolge hydrolytischer Spaltung stark alkalisch und riecht nach Blausäure. Beim Eindampfen erfolgt weitgehende Zersetzung in Ammoniak und ameisen-saures Kalium. Kaliumpermanganat oxydiert zu cyansaurem Kalium,  $\text{KCNO}$ . Da selbst schwache Säuren, wie Kohlensäure, die Blausäure frei machen, wirkt das Cyankalium bei normalem Säuregehalt des Magens ähnlich giftig wie Blausäure selbst (s. unter Blausäure).

Im Laboratorium gebraucht man das Cyankalium vielfach als vorzügliches Reduktionsmittel zur Abscheidung von Metallen aus ihren Oxyden im Schmelzfluß, z. B. von Wismut, Antimon, Blei usw. Erhitzt man Arsenik oder Schwefelarsen oder irgendein Arsenmineral mit Cyankalpolver im Reagenzrohr, so bildet sich ein sehr schöner Spiegel von braunem glänzenden Arsen an den kälteren Stellen des Glases. Doch hat man hierbei zu beachten, daß kräftigere Oxydationsmittel, wie Nitrate, Chlorate und ganz besonders Nitrite, das Cyankalium wegen seiner geringen Bildungswärme so rapid oxydieren, daß heftigste Explosionen erfolgen. Deshalb verdünnt man solche Schmelzen meist mit dem fünffachen Gewicht trockener Soda.

Große Mengen Cyankalium oder neuerdings Cyannatrium werden zum Auslaugen von Gold aus den Amalgamationsrückständen verwendet, wobei sich unter Mitwirkung von Luftsauerstoff oder Brom lösliches Goldecyanür-cyankalium,  $\text{Au}(\text{CN})_2\text{K}$ , bildet. Dieses sowie das analoge Silbersalz und eine ähnliche Nickelverbindung dienen zum galvanischen Vergolden, Versilbern oder Vernickeln. Auch in der Photographie gebraucht man Cyankalium als Lösungsmittel für das nicht reduzierte Jodsilber der Kollodium-Emulsionsplatten nach dem Entwickeln.

Beim Schmelzen mit Schwefel geht das Cyankalium über in das Rhodankalium,  $\text{KCNS}$ , das als vorzüglichstes Reagens auf Ferrisalze dient.

Das **Kaliumcarbonat**,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , sekundäres Carbonat, wurde, wie oben erwähnt, früher aus der Holzasche durch Auslaugen gewonnen und deshalb Pottasche genannt; Fichtenholz liefert dabei 0,45, Buchen- und Eichenholz 1,5 Proz. Kaliumcarbonat. Als illyrische Pottasche kam solches Material bis vor 50 Jahren in den Handel. In 100 Tln. Asche liefert die Steineiche 7,4 Proz., die Ulme 6,5 Proz., die Kastanie 7,2 Proz.  $\text{K}_2\text{O}$  in Form von Kaliumcarbonat. Gegenwärtig stellt man auf ähnlichem Wege noch Pottasche dar aus dem Glührückstand der Schlempe von vergorener Rübenmelasse und des mit Wasser aus roher Schafwolle ausgezogenen Wollschweißes, der bis zu 50 Gew.-Proz. der Rohwolle beträgt und aus seifenartigen Kaliumverbindungen (Lanolin z. B.) besteht.

In den Staßfurter Werken wird nach dem Verfahren von Engel Chlorkalium, Kaliumsulfat oder Carnallit, in Wasser gelöst, mit Magnesia oder Magnesiumcarbonat und Kohlensäure unter beständigem Umrühren zersetzt. Die Säure wird an das Magnesium gebunden und bleibt als Chlormagnesium oder Magnesiumsulfat in Lösung, während das kristalli-

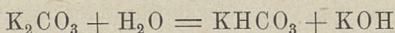


sierte Doppelsalz  $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  ausfällt. Dieses wird durch trockenes Erhitzen oder in Gegenwart von Wasser bei  $120^\circ$  in Kohlendioxyd, Kaliumcarbonat und Magnesiumcarbonat gespalten, welch letzteres beim nachfolgenden Auslaugen mit Wasser zurückbleibt.

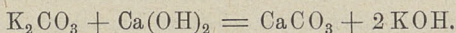
Auch durch Glühen von Kaliumsulfat mit Kohle und kohlen-saurem Kalk wird Kaliumcarbonat dargestellt (Leblanc-Prozeß, s. bei Soda).

Das feste Kaliumcarbonat bildet eine weiße kristalline Masse vom spez. Gew. 2,29, die bei ungefähr  $890^\circ$  schmilzt, sich in Wasser sehr leicht auflöst, nämlich bei  $0^\circ$  zu 105, bei  $25^\circ$  114, bei  $50^\circ$  121, bei  $100^\circ$  156, bei  $130^\circ$  196 Tln. auf 100 Tle. Wasser. Die konzentrierte wässerige Lösung ist ölig dickflüssig und wurde von den älteren Chemikern als Weinsteinöl (*Oleum tartari*) bezeichnet, weil sie durch Glühen von Weinstein ( $\text{HO}_2\text{C}.\text{CHOH}.\text{CHOH}.\text{CO}_2\text{K}$ ) und Zerfließen-lassen des Rückstandes an feuchter Luft gewonnen wurde.

Infolge starker hydrolytischer Spaltung nach

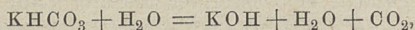


reagieren die wässerigen Lösungen alkalisch, aber natürlich schwächer als reine Ätzkalilösungen; daher früher die Bezeichnung mildes Alkali gegenüber dem ätzenden kaustischen Alkali. Letzteres wird auch heute noch teilweise durch Schütteln von kohlen-saurem Kali mit verdünnter Kalkmilch dargestellt:

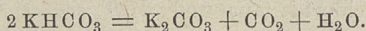


Außer zur gegenwärtig nur noch beschränkten Herstellung von Ätzkali (s. das Elektrolytverfahren) dient kohlen-saures Kalium namentlich zur Bereitung von Kaliwasserglas durch Schmelzen mit Quarzsand:  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$ . Näheres hierüber s. bei Kieselsäure.

Das primäre Kaliumcarbonat, Kaliumhydrocarbonat,  $\text{KHCO}_3$ , kristallisiert aus der mit Kohlensäure gesättigten Carbonatlösung in monoklinen nicht zerfließlichen Säulen, die sich bei  $20^\circ$  zu 33 Tln. auf 100 Tle. Wasser lösen, in konzentrierter kalter Lösung gegen Phenolphthalein annähernd neutral reagieren, beim Verdünnen aber, namentlich nach längerem Stehenlassen infolge von merklicher Hydrolyse:



deutlich alkalische Reaktion annehmen. Beim Kochen der Lösung entsteht unter Kohlensäureverlust das normale Carbonat  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Das trockene Hydrocarbonat hat schon bei  $100^\circ$  einen Dissoziationsdruck des Kohlendioxyds von 65 mm, bei  $127^\circ$  von 198 mm Quecksilber im Sinne des Zerfalls



Von den oxalsäuren Salzen des Kaliums: neutrales oder sekundäres Oxalat,  $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2$ , saures oder primäres Oxalat,  $\text{C}_2\text{O}_4\text{HK}$ , und übersaures Salz oder Tetraoxalat,  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2.\text{C}_2\text{O}_4\text{KH}$ , ist das letztere wichtig wegen seines Vorkommens im Sauerklee und im Sauerampfer, aus dem man früher die Oxalsäure (s. unter Kohlenstoff) darstellte, und wegen seiner Verwendung unter dem Namen Sauerkleesalz zur Beseitigung von Rostflecken, Tintenflecken als Lösungsmittel für Eisenoxyd und seine Verbindungen. Das Kaliumtetroxalat eignet sich wegen seines gut ausgeprägten dreibasischen

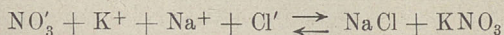


Säurecharakters als Ursubstanz für die maßanalytische Alkali- und Säurebestimmung sowie wegen seiner Reduktionswirkung gegen Kaliumpermanganat zur Einstellung dieses Oxydationsmittels und bietet vor der freien Oxalsäure den Vorteil, daß es infolge seiner Schwerlöslichkeit aus Wasser völlig rein kristallisiert als Dihydrat,  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4\text{KH} + 2\text{H}_2\text{O}$ , das an der Luft kaum verwittert und somit leicht von bestimmter Zusammensetzung abwägbar ist.

Der Weinstein, tartarus, cremor tartari,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KH}$ , ist das saure, primäre Salz der Reichtweinsäure, kommt in der Natur vornehmlich in den Weintrauben vor und wird bei der Gärung durch den sich bildenden Alkohol auf den Tretern und in den Fässern als Weinstein ausgefällt. Wegen seiner Schwerlöslichkeit: bei  $0^\circ$  0,32 Tle., bei  $10^\circ$  0,40 Tle., bei  $20^\circ$  0,57 Tle. auf 100 Tle. Wasser, dient er zur Abscheidung und zum Nachweis des Kaliums in seinen sonstigen Salzen. Auch in der Medizin und in der Färberei wird Weinstein verwendet. Die älteren Chemiker gebrauchten den Weinstein als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Kaliumverbindungen, insbesondere von Kaliumcarbonat.

**Kaliumnitrat, Kalisalpeter**,  $\text{KNO}_3$ , kommt in der Natur, zumal in Ägypten, Ostindien, Tibet nach der Regenzeit als Auswitterung in trockenen Gegenden vor, wo stickstoffhaltige organische Stoffe, wie Exkreme von Vögeln und Fledermäusen, auf kalihaltigem Boden in Gegenwart von Luft und salpeterbildenden Bakterien verwesen. Als Kehrsalpeter oder Chinasalz kam dieses mechanisch vom Boden oder Felsen abgekratzte Felsensalz (= Salpeter) in den Handel und wurde durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. Zur Zeit der französischen Revolutionskriege ahmte man die natürliche Entstehung des Salpeters in den Salpeterplantagen nach, indem man Bauschutt, Kalksteine, Holz- asche, auch verwitterten Feldspat mit Reisig zu lockeren Haufen aufschichtete und von Zeit zu Zeit mit Mistjauche, Harn oder Blut übergieß. Bei warmer Witterung war nach vier bis sechs Monaten genügend Kalk- und Kalisalpeter entstanden, der mit Wasser ausgelaugt und dann mit Pottaschelösung umgesetzt, gebrochen wurde. Hierbei fiel der Kalk als kohlenaurer Kalk nieder, und aus dem Filtrat kristallisierte nach dem Einengen das Kaliumnitrat aus.

Später gewann man den Salpeter in der noch heute üblichen Weise aus dem Natronsalpeter (Chilesalpeter) durch Umsetzung mit Kaliumchlorid in heiß gesättigter wässriger Lösung (Konversionssalpeter). Hierbei scheidet sich in der Hitze ein Teil des durch doppelte Umsetzung aus den Ionen



gebildeten Natriumchlorids aus und wird abgeschöpft, während das Kaliumnitrat in der Hitze viel leichter löslich ist als in der Kälte und darum erst beim Erkalten auskristallisiert.

Bei  $0^\circ$  lösen sich 13,3 Tle. Kalisalpeter, bei  $10^\circ$  20,9 Tle., bei  $20^\circ$  31,6 Tle., bei  $30^\circ$  45,9 Tle., bei  $100^\circ$  246 Tle. in 100 Tln. Wasser.

Das Kaliumnitrat kristallisiert bei niederen Temperaturen in großen rhombischen Prismen, die viel Mutterlauge einschließen. Deshalb wird der zur Schießpulverbereitung bestimmte Salpeter durch Eindampfen



und Abkühlen unter Umrühren als Mehlsalpeter abgeschieden. Das spezifische Gewicht beträgt 2,11 bei 16°, der Schmelzpunkt liegt bei 333°, ein Gemisch von 55 Tln.  $\text{KNO}_3$  mit 45 Tln.  $\text{NaNO}_3$  hat als Eutektikum den niedrigsten Schmelzpunkt von 218°.

Bei beginnender Rotglut verliert der Salpeter Sauerstoff und geht zunächst in Nitrit,  $\text{KNO}_2$ , über:  $2\text{KNO}_3 = 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2$ , besonders leicht in Gegenwart oxydierbarer Substanzen, wie schwammförmigen Bleies, das den Sauerstoff zur Bildung von Bleioxyd und Mennige verbraucht. Bei stärkerer Glut zerfällt auch das Nitrit in Sauerstoff, Stickstoff und Kaliumoxyd.

Zwar erfolgt die Sauerstoffentwicklung aus dem Salpeter zum Unterschied vom Kaliumchlorat nur unter Wärmeverbrauch und deshalb weit weniger energisch als bei diesem, doch brennen in stark erhitzten Salpeter hineingeworfene Stückchen von Schwefel, Kohle oder ein Holzspan mit großer Wärmeentwicklung und heller Lichtausstrahlung, ähnlich, aber weniger lebhaft als im Chlorat.

Auf dem stellenweise salpeterreichen Boden von Indien und dem inneren China hat man schon vor Jahrtausenden ähnliche Beobachtungen machen müssen, wenn brennendes Holz in Berührung mit dem ausgewitterten Salpeter kam. Hieraus entwickelte sich dann die Kenntnis von den mittels Chinasalz (= Salpeter) dargestellten Brandmischungen, die schließlich im Schießpulver die Vollendung erreichten. Näheres hierüber s. unter Schieß- und Sprengstoffen.

Als Schnellfluß dient eine Mischung von 3 Tln. Salpeter, 1 Tl. Schwefel und 1 Tl. Sägespänen, die nach dem Entzünden mit so intensiver Hitze abrennt, daß darin Silber- oder Kupfermünzen schmelzen.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten des aus 3 Tln. Salpeter, 2 Tln. trockenem Kaliumcarbonat und 1 Tl. Schwefel gemischten Knallpulvers. Berührt man dieses direkt mit einer Flamme, so brennt es nur höchst unvollständig und gefahrlos ab, weil das Kaliumcarbonat zunächst nur als Verdünnungsmittel wirkt. Schmilzt man aber die Mischung auf einem eisernen Löffel über einem starken Bunsenbrenner, so erfolgt nach einiger Zeit heftige Explosion mit lautem dröhnenden Knall, und der Löffel wird durch die Gewalt des Stoßes nach unten abgelenkt. Diese auffällige Veränderung der Mischung beim Schmelzen beruht auf der Einwirkung des Schwefels gegen das Kaliumcarbonat, wodurch zunächst die als Schwefelleber früher viel gebrauchte Mischung von Kaliumpolysulfiden,  $\text{K}_2\text{S}_x$ , mit Kaliumthiosulfat entsteht. Indem die Kaliumpolysulfide unter weiterer Thiosulfatbildung den Salpeter zu Nitrit reduzieren, entsteht eine Schmelze aus Nitrit und Thiosulfat. Nun sind die Nitrite (s. unter salpetriger Säure) besonders befähigt, bei hohen Temperaturen äußerst jäh oxydierend zu wirken, und indem hier das Nitrit plötzlich seinen Sauerstoff an das Thiosulfat abgibt und dieses zu Sulfat oxydiert, erfolgt die Explosion.

Noch viel heftiger und deshalb äußerst gefährlich ist die Explosion von Gemischen aus Nitrit und im Vergleich zum Thiosulfat leichter verbrennbaren Substanzen, wie Cyankalium oder Rhodankalium.

Kaliumsulfid,  $\text{K}_2\text{S}$ , entsteht aus den Elementen unter Feuererscheinung beim schwachen Erwärmen sowie beim Eintragen von Schwefel in die Lösung von Kalium in flüssigem Ammoniak. Zur Darstellung reduziert man Kaliumsulfat mit Kohle oder Wasserstoff bei Rotglut. Das reinste Sulfid ist farblos, meist aber erscheint es durch einen Gehalt an Polysulfid gelblich oder durch



Schwefeleisen grünlich gefärbt. Aus der wässrigen Lösung, die man auch durch halbseitige Sättigung von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff gewinnt, kristallisiert bei niederer Temperatur meist das Hydrat  $K_2S + 5H_2O$  aus. Die Lösung reagiert infolge weitgehender hydrolytischer Spaltung zu  $KOH + KSH$  stark alkalisch. Durch Sättigen mit Schwefelwasserstoff entsteht das Kaliumhydrosulfid,  $KSH$ , durch Auflösen von Schwefel gelangt man je nach den Konzentrationen und der Temperatur zu den Polysulfiden  $K_2S_3$ ,  $K_2S_4$ ,  $K_2S_5$  bis  $K_2S_7$ , von denen das Tetrasulfid,  $K_2S_4$ , verhältnismäßig beständig ist.

Die aus Kaliumcarbonat und überschüssigem Schwefel bei  $250^0$  bereitete Schwefelleber, *hepar sulfuris*, ist ein Gemisch von Pentasulfid,  $K_2S_5$ , mit Kaliumthiosulfat,  $K_2S_2O_3$ , und gibt beim Ansäuern der Lösung mit verdünnten Säuren feinst verteilten Schwefel in Form der medizinisch verwendeten Schwefelmilch, *lac sulfuris* (s. unter Schwefelwasserstoff).

Das sekundäre Kaliumsulfat,  $K_2SO_4$ , ist vornehmlich für die Gewinnung von Alaun, Kaliumcarbonat und als Düngemittel wichtig. Billiger als aus Kaliumchlorid und Schwefelsäure stellt man das Salz aus den Kaliummineralien, Kainit, Polyhalit und zumal aus Schönit,  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$ , durch Umsetzen mit Kaliumchlorid dar.

Kaliumsulfat bildet rhombische Kristalle von hexagonalem Habitus, Schmelzp.  $1074^0$ . Es löst sich bei  $0^0$  zu 7,4 Tln., bei  $20^0$  zu 11,1 Tln., bei  $100^0$  zu 24 Tln. auf 100 Tle. Wasser.

Das primäre Kaliumsulfat, Kaliumhydrosulfat,  $KHSO_4$ , entsteht aus dem vorausgehenden mit dem gleichmolekularen Gewicht Schwefelsäure sowie aus 1 Mol  $KCl$  und 1 Mol  $SO_4H_2$  bei gewöhnlicher Temperatur. Es dient wegen seiner Fähigkeit, bei hoher Temperatur Schwefelsäure abzugeben, als Aufschließungsmittel für schwer zersetzbare Mineralien, insbesondere Titanate, Niobate und Tantalate der seltenen Erden. Im Vakuum bei  $340^0$  geht das Salz über in Pyrosulfat,  $K_2S_2O_7$ .

### Ammoniumsalze.

Wie schon in dem Kapitel über Stickstoff besprochen worden ist, verhält sich das Ammoniak in wässriger Lösung als eine Base, die wenigstens teilweise im Sinne eines Ammoniumhydroxyds,  $NH_4OH$ , reagiert. Die Salze dieser Base zeigen in ihrer Kristallform, ihrer Löslichkeit und bisweilen auch im chemischen Verhalten eine gewisse Ähnlichkeit mit den Kaliumsalzen, so daß man öfters das Ammonium,  $NH_4$ , als ein zusammengesetztes Alkalimetall bezeichnet hat. Dem entspricht auch die Benennung der salzartigen Ammoniakverbindungen als Ammoniumsalze analog mit Kalium-, Natrium-, Rubidiumsalzen. Eine metallähnliche Natur des Ammoniums ergibt sich auch aus der Existenz des Ammoniumamalgams.

Übergießt man nämlich ein 1- bis 2proz. Natriumamalgam mit konzentrierter Chlorammoniumlösung, so tritt Ammonium an Stelle des Natriums in das Quecksilber über, und alsbald erhält man ein silberweiß glänzendes, butterartig weiches Ammoniumamalgam, das bei gewöhnlicher Temperatur unter starkem Aufquellen sich rasch in Ammoniak, Wasserstoff und Quecksilber zersetzt. Ebenso verhält sich das



an einer Quecksilberkathode elektrolytisch aus Ammoniumsalzen abgeschiedene Ammoniumamalgam. Kühlt aber dieses bis nahe an  $0^{\circ}$ , so wird es beständiger und zeigt die Eigenschaften eines Alkalimetalles von hoher Lösungstension, indem es die edleren Metalle und sogar Baryum aus den Lösungen ihrer Salze reduziert (A. Coehn). Die Unbeständigkeit der im Quecksilber gelösten Ammoniumgruppe zeigt sich auch bei dem Ammoniumhydroxyd,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , vom Schmelzp. —  $77^{\circ}$ , und beim Ammoniumoxyd,  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , Schmelzp. —  $78^{\circ}$ , die bei gewöhnlicher Temperatur nicht beständig sind. Selbst in verdünnter wässriger Lösung zerfällt das Ammoniumhydroxyd nur in verhältnismäßig geringem Betrag in die Ionen  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{OH}^-$ , und in der Hauptsache erfolgt die Spaltung in Ammoniak und Wasser, wie ja der Geruch wässriger Ammoniaklösungen ohne weiteres erkennen läßt, daß ein erheblicher Teil als freies flüchtiges Ammoniak vorliegt. Ersetzt man die Wasserstoffatome durch Methyl- oder Äthylgruppen, dann wird allerdings der Ammoniumtypus beständig, und Verbindungen wie Tetramethyl- oder Tetraäthylammoniumhydroxyd:  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  bzw.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$ , sind durchaus alkaliähnliche, sehr starke Basen, die nur aus den Halogeniden durch Silberoxyd, nicht aber aus den Nitraten oder Sulfaten durch Alkalien frei gemacht werden können.

Die Ammoniumsalze, wie z.B. der Salmiak,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , zerfallen bei höherer Temperatur, entsprechend der Unbeständigkeit der Ammoniumgruppe, weitgehend in freies Ammoniak und die betreffende Säure.

Über die Darstellung der Ammoniumsalze aus dem Ammoniak und über die technische Bedeutung dieser Verbindungen ist bei Ammoniak nachzusehen. Hier sollen die Salze zunächst nur als Analoge der Kaliumsalze besprochen werden.

Ammoniumchlorid,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Salmiak, bereits im Altertum als *sal armeniacum* bekannt, findet sich als vulkanisches Sublimat am Vesuv sowie bei Steinkohlenbränden. Er kristallisiert wie das Kaliumchlorid (Sylvin) in regulären Kristallen, meist Oktaedern, die sich oft faserig anordnen, wie die technisch durch Sublimation aus den salzsauren Leuchtgas- und Kokereiwaschwässern dargestellten Salmiakkuchen zeigen.

Der Salmiak schmeckt beißend scharf und ist wie alle Ammoniumsalze merklich giftig, wird aber vom Organismus alsbald im Harn und Schweiß ausgeschieden. Auf dieser schweißtreibenden Wirkung beruht die uralte Verwendung der Ammoniakpräparate in der Heilkunde. Die wässrige Lösung reagiert zunächst neutral, aber beim Eindampfen geht etwas Ammoniak flüchtig, und der Rückstand reagiert sauer. Trocken erhitzt sublimiert der Salmiak, d.h. er geht, ohne vorher zu schmelzen, in die Dampfform über. Wie die Dampfdichte zeigt, ist der Salmiak als Gas teilweise in Ammoniak und Chlorwasserstoff dissoziiert, und zwar zwischen  $280$  und  $330^{\circ}$  zu  $63$  bis  $67$  Proz. bei Atmosphärendruck:  $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$ ; unter erhöhtem Druck wird nach dem bekannten Prinzip vom kleinsten Zwang diese Dissoziation vermindert. Auch scheint sie Spuren von Wasserdampf zu erfordern (v. Laar,



Nernst, Abegg). Dieser teilweise Zerfall läßt sich am einfachsten in der Weise vorführen, daß man auf den Boden eines Reagierrohres einige Gramm Salmiak bringt, darüber in 5 cm Höhe ein Stück feuchtes blaues Lackmuspapier, dann einen Pfropfen aus Asbest und darüber ein Stück feuchtes rotes Lackmuspapier. Erhitzt man nun bei horizontal gestelltem Rohr den Salmiak mit der Spitze einer entleuchteten Bunsenflamme, so verdampft er, und das infolge der Dissoziation frei gewordene Ammoniak dringt als spezifisch leichteres Gas durch die kapillaren Spalten des Asbestpfropfens rascher hindurch als der spezifisch schwere Chlorwasserstoff. Es gilt auch hier die schon beim Wasserstoff erwähnte Gesetzmäßigkeit, daß die Diffusionsgeschwindigkeit von Gasen umgekehrt proportional ist der Quadratwurzel aus der Dichte. Durch die Anhäufung von Chlorwasserstoff diesseits und von Ammoniak jenseits des Pfropfens wird das untere blaue Lackmuspapier gerötet und das obere gebläut.

Der Zerfall des verdampften Salmiaks in Chlorwasserstoff und Ammoniak bedingt auch die Verwendung dieses Salzes beim Löten, indem die das Löten hindernden Metalloxyde durch den Chlorwasserstoff als Chloride verdampft werden und so die Oberfläche des Metalles blank gelegt wird. Bringt man z. B. Kupferoxyd mit Salmiak gemischt auf einer Messerspitze in eine nicht leuchtende Bunsenflamme, so färbt sich diese durch das verdampfte Kupferchlorid intensiv grünblau.

Kohlensaures Ammoniak, flüchtiges Laugensalz, auch Hirschhornsalz genannt, wurde früher durch trockenes Erhitzen von stickstoffhaltigen tierischen und menschlichen Abfällen, wie Horn, Klauen, Hufen, Leder, Hirn, dargestellt, wobei man im Mittelalter großes Gewicht auf die besondere Herkunft legte, weil man hiervon die medizinische Wirksamkeit abhängig glaubte. Faulender Harn dient wegen seines Gehaltes an kohlensaurem Ammoniak (aus dem Harnstoff  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  durch Hydrolyse entstanden) noch heute zum Entschweißen der Wolle und ist für die Eskimos ein unentbehrliches Waschmittel an Stelle der Seife.

Im großen stellt man dieses Präparat dar aus Salmiak oder schwefelsaurem Ammoniak und Kreide durch Sublimieren und bringt dasselbe als Hirschhornsalz in den Handel, weil unter diesem Namen seit langer Zeit das kohlensaure Ammonium als ausgiebigstes Backpulver bekannt ist.

Diese Verwendung beruht auf der vollständigen Verflüchtigung in der Wärme, wobei die entwickelten Gase das Gebäck auflockern, ohne einen alkalischen Rückstand zu hinterlassen, wie dies bei dem auch als Backpulver dienenden Natriumbicarbonat der Fall ist.

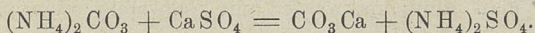
Das Hirschhornsalz ist ein Gemisch von primärem Ammoniumcarbonat,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , mit dem sekundären Salz  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  und mit carbaminsaurem Ammonium,  $\text{NH}_2\cdot\text{CO}_2\text{NH}_4$ , kommt indessen meist der Zusammensetzung eines Ammoniums sesquicarbonats,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , nahe. Wie schon der ammoniakalische



Geruch zeigt, verflüchtigt sich andauernd Ammoniak, und wenn man durch Sättigen der Lösung mit Ammoniak das sekundäre Ammoniumcarbonat,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , kristallisiert darstellt, so zerfällt dieses an der Luft alsbald in Ammoniak und Ammoniumssequicarbonat bzw. das diesem entsprechende Gemisch.

Das primäre Ammoniumcarbonat, doppeltkohlensaure Ammonium,  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ , kristallisiert aus der mit Kohlensäure übersättigten Ammoniaklösung in großen, farblosen und fast geruchlosen rhombischen Prismen.

Ammoniumsulfat ist schon bei Ammoniak als technisch wichtigstes Ammoniumsalz genannt worden, das von der Landwirtschaft als ausgezeichnete Stickstoffdünger in größter Menge verbraucht wird. Um bei der sehr bedeutenden fabrikmäßigen Darstellung dieses Salzes aus den Waschwässern der Kokereien und Leuchtgasanstalten (in Deutschland wurden in den letzten Jahren jährlich gegen 500 000 t dargestellt) Schwefelsäure zu sparen, sättigt man neuerdings vielfach die wässerigen Ammoniaklösungen mit Kohlensäure und setzt dann das Ammoniumcarbonat mit Gips um:



Das Ammoniumsulfat kristallisiert isomorph mit dem Rubidium-sulfat und löst sich in Wasser bis zu 50 Proz. Beim trockenen Erhitzen wirkt der Ammoniakwasserstoff teilweise reduzierend auf die Schwefelsäure, so daß neben Wasser auch Stickstoff, schweflige Säure und etwas freier Schwefel entstehen.

Das Ammoniumnitrat, Ammonsalpeter, salpetersaure Ammonium,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , wird entweder aus Ammoniak und verdünnter Salpetersäure dargestellt oder aus Ammoniumsulfatlösungen mit Calciumnitrat bei  $150^\circ$  unter Druck, wobei das Calciumsulfat in das leicht abfiltrierbare Hemihydrat,  $(\text{CaSO}_4)_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ , übergeht.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Ammonsalpeter mit dem Kalisalpeter isomorph, bei höherer Temperatur tritt er in einer rhomboëdrischen und dann in einer regulären Form auf. Er löst sich in Wasser außerordentlich leicht unter Abkühlung und dient deshalb mit Eis gemischt als Kältemittel.

Oberhalb des Schmelzpunktes von  $160^\circ$  zerfällt das Ammoniumnitrat in Stickoxydul und Wasser (s. bei Stickoxydul), bei jähem Erhitzen verbrennt es mit gelber, fauchender Flamme zu Stickstoff, Wasser, Sauerstoff und Stickoxyden. Deshalb wurde es früher als Nitrum flammans vom gewöhnlichen Salpeter unterschieden. Wie in dem besonderen Kapitel über Sprengstoffe gezeigt werden soll, dient der Ammonsalpeter in großen Mengen zur Herstellung der Sicherheitssprengstoffe für Kohlenbergwerke.

Das Ammoniumnitrit,  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ , wird in festem Zustande am einfachsten durch Überleiten von Luft und Ammoniak über Platinasbest bei möglichst niederer Temperatur und Verdichten der hierbei



auftretenden dicken weißen Nebel dargestellt. Es zerfließt an der Luft und zerfällt beim Erhitzen unter Verpuffung nach:  $\text{NH}_4\text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , desgleichen in wässriger Lösung bei 60 bis 70° (s. bei salpetriger Säure).

Als farbloses und gelbes Schwefelammonium dienen im analytischen Laboratorium Sulfide des Ammoniums zur Fällung von Eisen-, Mangan-, Zink-, Kobalt-, Nickelsalzen als Sulfide sowie zum Lösen der mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällten Sulfide von Arsen, Zinn und Antimon in Form der Ammoniumsulfosalze dieser Metalle.

Das farblose Schwefelammonium wird als Lösung dargestellt durch Sättigen von 7- bis 10 proz. Ammoniakwasser mit Schwefelwasserstoff und nachträgliches Zufügen der gleichen Menge Ammoniakwasser. Das feste Salz bildet farblose nadelförmige Kristalle, die Ammoniak verlieren und in das gleichfalls farblose flüchtige Ammoniumsulfhydrat,  $\text{NH}_4\text{SH}$ , übergehen.

Durch Sättigen mit Schwefel geht die farblose Lösung über in eine intensiv gelbe, in welcher hauptsächlich das Tetrasulfid,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4$  enthalten ist.

Sättigt man Ammoniakwasser mit Schwefelwasserstoff und läßt diese zunächst farblose Lösung von Ammoniumsulfhydrat,  $\text{NH}_4\text{SH}$ , an der Luft stehen, so oxydiert sie sich bald zum gelben Ammoniumdisulfid,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ , das zuletzt unter Entfärbung in Ammoniumthiosulfat,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ , übergeht.

Die Lösungen von Ammoniumtetrasulfid oder von Ammoniumdisulfid bilden das sogenannte gelbe Schwefelammon für die Mineralanalyse.

### Natrium, Zeichen Na,

Atomgewicht 23,00 (O = 16), Wertigkeit 1,

Schmelzpunkt 97,8°, Siedepunkt 877° (Ruff), spezifisches Gewicht 0,971 bei 20°, 1,007 bei — 187°.

Der Name Natrium stammt ab von dem hebräischen Wort neter, worunter man die Soda, das Natriumcarbonat, verstand. Nach Jeremias 2, 22: „Und wenn du dich gleich mit Neter wüschest und nähmest viel Seife dazu“ — diente die Soda als Waschmittel und, wie aus anderen Stellen hervorgeht, im Gemisch mit Öl als Seife. Man stellte aus Soda mit gelöschtem Kalk ätzende Lauge dar und hieraus durch Kochen mit Ölen und Fetten die noch heute allgemein verwendeten Natronseifen. Aus neter, von natar = aufquellen, ist später das lateinische Wort nitrum für Soda hervorgegangen und daraus weiterhin die Bezeichnung sal nitri für den salzig schmeckenden Salpeter. Die späteren Chemiker nannten die Soda natrun oder natron zum Unterschied vom Salpeter, den sie mit nitrum bezeichneten.

**Vorkommen.** Das Natrium ist auf der uns bekannten Erdoberfläche mit 2,2 Proz. der Gesamtmasse vertreten; als ursprünglichstes Mineral kommt wohl der Natronfeldspat (Albit) in Betracht; gegen-



wärtig findet sich die Hauptmenge des Natriums als Chlornatrium,  $\text{NaCl}$ , im Meerwasser zu 2,6 bis 2,9 Proz., in Salzsolen bis zu 26 Proz. und im Steinsalz als Verdampfungsrückstand ehemaliger Meeresteile (s. beim Kaliumvorkommen). Das in den Ozeanen gelöste Chlornatrium würde in trockener Form hinreichen, um den Raum sämtlicher Kontinente mit allen Gebirgen oberhalb des Meeresspiegels einzunehmen.

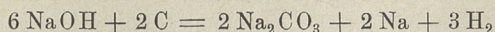
Daneben spielen die anderen Natriummineralien, wie Glauberit (Natrium-Calciumsulfat), Blödit (Natrium-Magnesiumsulfat), Kryolith (Natriumaluminiumfluorid), Natronsalpeter usw., nur eine nebensächliche Rolle.

Die Pflanzen brauchen Kaliumsalze jedenfalls in weit größeren Mengen als Natriumsalze und nehmen diese letzteren in beträchtlichem Maße nur auf, wenn sie in der Umgebung stark überwiegen, wie dies für die Pflanzen am Meeresstrande gilt. Für das tierische Leben sind dagegen Natriumsalze unbedingt erforderlich, und sie finden sich deshalb in allen tierischen Teilen, zumal im Blut. Der bei uns übliche Verbrauch an Kochsalz (Chlornatrium) geht indessen weit über das Bedürfnis hinaus; denn viele wilde Völkerschaften bereiten ihre Speisen ohne Salz und nehmen nur mit der pflanzlichen und tierischen Nahrung eine kaum den zehnten Teil unseres Bedarfes betragende Menge Chlornatrium zu sich. Allerdings hängt der Bedarf des Organismus an Kochsalz wesentlich ab von der Nahrung, und zwar in dem Sinne, daß um so mehr Natriumchlorid erforderlich ist, je mehr Kaliumsalze die Nahrung enthält. Deshalb ist der Salzverbrauch bei überwiegender Pflanzenkost größer als bei Fleischkost, womit auch die uralte Sitte zusammenhängt, dem Gaste Brot und Salz vorzulegen. Den Göttern opferten die Griechen und Römer Feldfrüchte stets mit Salz vereint, Fleisch dagegen ohne diese Zugabe. Auch bei überwiegender Pflanzenkost bestehen Unterschiede, indem die kalireiche Kartoffel mehr Salz erfordert als die kaliarmen Getreidearten, insbesondere der Reis und die Hirse.

Allbekannt ist die Verwendung von Kochsalz und Salpeter (meist 50 Tle.  $\text{NaCl}$  auf 1 Tl.  $\text{NaNO}_3$ ) zum Haltbarmachen von Fleisch- und Fischwaren. Das Natriumchlorid wirkt hierbei infolge der hohen Konzentration sterilisierend, indem durch den hohen osmotischen Druck das Protoplasma eingedrungener Keime zum Schrumpfen gebracht wird. Der Salpeterzusatz erhält die rote Farbe des Fleisches.

**Darstellung des Metalles.** Das metallische Natrium entsteht bei der Reduktion von Ätznatron oder Soda mit Magnesiumfeile bei hoher Temperatur in heftigster Reaktion; etwas weniger gefährlich läßt sich die Bildung zeigen beim Erhitzen von Natriumperoxyd mit groben Stücken frisch geglühter Holzkohle:  $3\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{C} = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{Na}$  in einem schwer schmelzbaren Reagirrohr, wobei sich das Natrium an den kühleren Stellen als vorübergehend silberglänzender Spiegel ansetzt.

Im großen stellte man früher das Metall dar durch heftiges Glühen von Soda mit Kohle in Retorten oder nach Netto durch Auffließenlassen von geschmolzenem Ätznatron auf glühende Kohle:



und Auffangen des Dampfes in Petroleum.

Davy, der Entdecker der Alkalimetalle, elektrolysierte in einer als Kathode geschalteten Platinschale ein Stück angefeuchtetes Ätznatron



durch Berühren mit dem als Anode dienenden Platindraht unter Verwendung einer Voltaschen Säule als Stromquelle.

Dieses Verfahren dient heute nach entsprechender Vervollkommnung durch Castner, Le Blanc und Borchers zur technischen Herstellung großer Mengen des Metalles. Man elektrolysiert geschmolzenes Ätznatron bei möglichst niedriger Temperatur von etwa  $320^{\circ}$  mit 2,4 Volt Spannung. Das Natrium geht zur eisernen Kathode und wird dort abgeschöpft, während die Hydroxylionen an der Anode zu Sauerstoff und Wasser entladen werden. Das so gebildete Wasser beeinträchtigt die Ausbeute und verursacht bisweilen explosionsartige Umsetzung des Metalles, die in den einzelnen Fabriken durch besondere Vorsichtsmaßregeln vermieden wird.

Neuerdings scheint man auch die Schwierigkeiten überwunden zu haben, die der Elektrolyse von Chlornatriumschmelzen sich in der Weise entgegenstellten, daß das Metall sich im Chlorid als Metallnebel oder Subchlorid verteilte. So schlug Höpfner vor, auf dem Boden des als Anode dienenden Tiegels eine Schicht Kupfer oder Blei auszubreiten, die das Chlor aufnimmt, während das leichte Natriummetall an der oben eintauchenden Kathode sich sammelt. Nach Grabau vermeidet man die Bildung von Subchlorid durch Erniedrigung des Schmelzpunktes, indem man Chlorkalium, Chlorcalcium und Fluornatrium zusetzt.

Das Natrium ist bei gewöhnlicher Temperatur ein weiches Metall, das man mit den Fingern zusammendrücken kann, von silberweißem Glanz, der aber an der Luft durch Oxydbildung bald verschwindet. Hierbei zeigt sich ein grünliches Leuchten, besonders dann, wenn man das Metall mittels einer Natriumpresse als dünnen Draht an die Luft austreten läßt, oder das Metall über Papier streicht, sowie bei der Einwirkung auf Wasser. Unter reinem Petroläther oder Paraffinöl hält sich das Metall jahrelang unverändert. Gießt man das geschmolzene Metall nach teilweisem Erstarren aus einer mit Wasserstoff gefüllten Röhre aus, so findet man den Rest des Natriums in regulären Würfeln oder Oktaedern kristallisiert.

Legierungen von Natrium und Kalium haben einen viel niedrigeren Schmelzpunkt als die Einzelmetalle, weil nach dem bekannten Satz von der Gefrierpunktserniedrigung (s. bei Wasser) ein gelöster Stoff den Gefrierpunkt des Lösungsmittels herabdrückt. Bei dem Verhältnis von  $\text{Na}_1:\text{K}_2$  hat die Legierung den Schmelzp.  $4,5^{\circ}$ ; sie ist deshalb bei gewöhnlicher Temperatur eine leichtbewegliche Flüssigkeit von Silberglanz und dem spez. Gew. 0,9, die an der Luft, besonders beim Herabtropfen aus 2 bis 3 m Höhe auf Holz, Feuer fängt.

Die spezifische Wärme von Natrium bei  $+7^{\circ}$  wurde zu 0,2943 gefunden, woraus nach der Regel von Dulong und Petit das ungefähre Atomgewicht zu  $6,4:0,2943 = 21,7$  folgt, das mit dem Äquivalentgewicht aus der Analyse von Natriumchlorid  $= 23,00$  hinlänglich übereinstimmt, um diesen Wert als das genaue Atomgewicht gelten zu lassen.

Das elektrische Leitvermögen steht nur hinter dem von Silber, Kupfer und Gold zurück und beträgt bei  $0^{\circ}$  36,5 Proz. von dem des Silbers.



Die Farbe des Dampfes erscheint in dickeren Schichten blau, bei hohen Temperaturen gelb, weil der Natriumdampf bei hoher Temperatur die Lichtstrahlen aussendet, die er bei tieferen absorbiert.

Diese Umkehr des Spektrums läßt sich in folgender einfachster Versuchsanordnung vorführen.

In der dreifach tubulierten Flasche befindet sich Zinkmetall mit Salzsäure und etwas Natriumchlorid; durch das Trichterrohr wird während des Versuches Salzsäure nachgefüllt, während man durch das mittlere Rohr Wasserstoff oder Leuchtgas einleitet, das dann aus einem oben flach gedrückten, fächerartig erweiterten eisernen Rohr herausströmt und nach dem Entzünden mit großer flacher, durch das versprühte Kochsalz gelbgefärbter Flamme brennt. Stellt man nun dicht vor den helleuchtenden Teil dieser Flamme einen kleinen Bunsenbrenner (Mikrobrenner), dessen Flamme durch eine am seitlich befestigten Platindraht angebrachte Sodaperle gleichfalls die gelbe Natriumfärbung angenommen hat, so erscheint, senkrecht von vorn beobachtet, diese kleine Flamme auf dem helleren Hintergrunde der großen wie von einem dunkeln rußenden Saum umgeben. An der kühleren Oberfläche der kleineren Flamme befinden sich kühleren Natriumdämpfe, durch die das gelbe Natriumlicht der großen Flamme hindurchdringen muß, ehe es in das Auge des Beobachters gelangt. Diese kühleren Natriumdämpfe nehmen die gelben Lichtstrahlen auf, die sie bei hoher Temperatur selbst aussenden können, und verdunkeln damit den helleren Hintergrund.

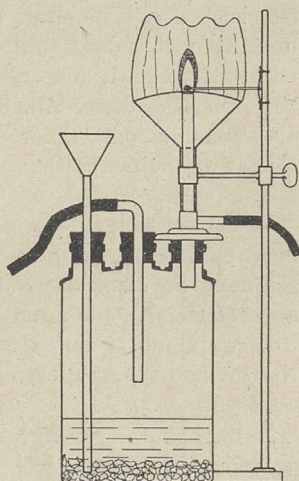


Fig. 102.

Umkehr des Spektrums der  
Natriumflamme.

Hieraus erklärt sich die anfangs befremdende Tatsache, daß man im Spektrum des Sonnenlichtes an der Stelle, wo eine Natriumflamme die gelbe Doppellinie (s. Spektra der Alkalimetalle) zeigt, eine dunkle Doppellinie wahrnimmt. Da auch die anderen Elemente nach dem Kirchhoffschen Satz diese Umkehr des Spektrums geben, ist das Sonnenspektrum wie das der meisten leuchtenden Gestirne von einer sehr großen Zahl dunkler Linien durchsetzt, die man nach ihrem Entdecker die Fraunhoferschen Linien nennt. Diese lassen mit derselben Sicherheit auf die Gegenwart der betreffenden Elemente in der Gassphäre der Sonne schließen, wie die hellen Linien, die wir beobachten, wenn diese Elemente oder ihre Verbindungen in einer Flamme oder im elektrischen Entladungsstrom zum Leuchten gebracht werden (s. Vorkommen der Elemente auf anderen Weltkörpern).

Natrium und alle seine Verbindungen färben bei genügend hoher Temperatur eine Leuchtgas- oder Wasserstoffflamme so intensiv gelb, daß man hieran  $3 \cdot 10^{-10}$  g, also  $\frac{3}{10}$  Milliarden Gramm Natrium noch zu erkennen vermag, und da allenthalben der Staub Natriumsalze enthält,



kann man nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln eine Flamme erhalten, welche die gelbe Natriumdoppellinie nicht zeigt. Führt man mittels eines Platindrahtes ein mit geschmolzener Soda bedecktes Asbestbündel in eine an sich nicht leuchtende Gas- oder Spiritusflamme ein, so erhält man einfaches, monochromatisches gelbes Licht, wie es für Beobachtungen an Polarisationsapparaten oder Refraktometern gebraucht wird.

Zum Nachweis größerer Mengen Natrium dient das saure Natrium-pyroantimoniat,  $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{Na}_2\text{H}_2$ , das aus der neutralen oder alkalischen Lösung durch das entsprechende Kaliumsalz gefällt wird und sich erst in 350 Tln. Wasser von  $100^\circ$  löst. Das Kieselfluornatrium,  $\text{SiF}_6\text{Na}_2$ , ist gleich dem Kaliumsalz in einem Gemenge gleicher Volumina Wasser und Alkohol nahezu unlöslich. Sonst sind die Natriumsalze meist leichter löslich als die entsprechenden Kaliumsalze, und man verfährt zur Trennung dieser Alkalien meist in der Weise, daß man das Kalium als Perchlorat oder Chloroplatinat,  $\text{PtCl}_6\text{K}_2$ , fällt und das Natrium im Filtrat als Sulfat bestimmt.

**Verwendung.** Das metallische Natrium findet eine sehr viel bedeutendere Anwendung in der Wissenschaft und Technik als das Kalium. So dient das Natrium als Reduktionsmittel zur Abscheidung anderer Metalle aus ihren Verbindungen, als Natriumamalgam bei der Goldgewinnung, zur Herstellung von Cyannatrium, Natriumamid, Natriumperoxyd, zu organischen Synthesen, wie z. B. der Acetessigestersynthese.

Im Laboratorium gebraucht man zu Draht gepreßtes Natrium, um organische Flüssigkeiten, wie Äther, völlig zu trocknen oder um in Gegenwart von Alkoholen durch den entwickelten Wasserstoff Reduktionen und Hydrierungen zu bewirken. Zum selben Zweck dient die Lösung von Natrium in Quecksilber, das Natriumamalgam, bei Berührung mit alkoholischen oder wässrigen Lösungen (s. unter Kaliumamalgam).

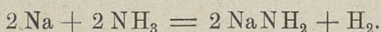
#### Verbindungen des Natriums.

Mit Wasserstoff vereinigt sich das Natrium bei  $360^\circ$  zu dem farblosen kristallinen Hydrid  $\text{NaH}$  vom spez. Gew. 0,92, das im Vakuum bei  $400^\circ$  fast allen Wasserstoff wieder abgibt, im Sauerstoff schon bei  $230^\circ$  sich entzündet und, wie zu erwarten ist, äußerst kräftig reduzierend wirkt.

Natriumammonium entsteht beim Lösen von Natriummetall in trockenem, flüssigem Ammoniak als blauviolette Flüssigkeit. In ähnlicher Weise lösen sich auch die anderen Alkalimetalle, sowie die Metalle der alkalischen Erden im flüssigen Ammoniak zu intensiv gefärbten Ammoniakaten:  $\text{Me}(\text{NH}_3)_x$ , die schon bei sehr niederen Temperaturen eine auffallend große Reaktionsfähigkeit besitzen und zu mancherlei interessanten Umsetzungen dienen können (Ruff und Geisel).



Natriumamid,  $\text{NaNH}_2$ , entsteht aus der Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak unter allmählicher Wasserstoffentwicklung:



Schneller und vollständiger verläuft dieser Vorgang beim Erwärmen von Natrium in trockenem Ammoniakgas auf 300 bis 350°. Die weiße kristalline Masse schmilzt bei 155° und beginnt bei 400° zu sublimieren. An der Luft bei 500°, im Vakuum schon bei 200 bis 300° erfolgt Zerfall unter Entwicklung von Stickstoff und Wasserstoff.

Das Natriumamid dient im großen zur Darstellung von Indigo aus Phenylglycin,  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$ . Erwärmt man ein Gemenge der beiden Stoffe bis zum Eintritt der ziemlich lebhaften Reaktion, so entsteht zunächst das Indoxyl, aus dessen wässriger Lösung an der Luft sich der blaue Indigofarbstoff ausscheidet.

Erhitzt man das Natriumamid mit Kohle, so entsteht Natriumcyanamid,  $\text{CN} \cdot \text{NNa}_2$ , und hieraus weiterhin Cyannatrium,  $\text{CNNa}$ , das neuerdings vielfach an Stelle von Cyankalium technisch verwendet wird.

Mit Stickoxydul reagiert das Natriumamid beim Erwärmen nach  $\text{NaNH}_2 + \text{ON}_2 = \text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{O}$  unter Bildung von Wasser, das einen Teil des Amids in Ätznatron und Ammoniak zerlegt, und von Natriumazid,  $\text{NaN}_3$ , dem Ausgangsmaterial für die Herstellung von Bleiazid, und anderen als Initialzündern dienenden Salzen der Stickstoffwasserstoffsäure (s. dort).

Natriumperoxyd,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , entsteht beim Verbrennen von Natrium an der Luft unter intensiv gelber phosphoreszierender Lichtentwicklung. Zur Ausführung des Versuches verfährt man, wie beim Kaliumperoxyd angegeben wurde. In der Technik läßt man Natrium bei 400° in flachen Kästen aus Aluminium, die auf Rädern laufen, einem trockenen Luftstrom entgegengehen, so daß das noch frische Natrium zunächst in sauerstoffarmer, teilweise verbrauchter Luft brennt und erst später mit sauerstoffreicherer Luft vollkommen umgesetzt wird. Durch dieses Gegenstromprinzip verhindert man eine zu große Wärmeentwicklung, welche die Aluminiumkästen zerstören würde.

Das Natriumperoxyd ist nach dem Erkalten eine blaßgelbe, leicht pulverisierbare Masse, die mit Wasser äußerst lebhaft Sauerstoff entwickelt:  $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{NaOH} + \text{O}_2$ .

Hierauf beruht die Verwendung von Natriumperoxyd für sich oder im Gemisch mit Kaliumperoxyd als Oxon oder Oxylith zur Entwicklung von Sauerstoff in den Oxonapparaten.

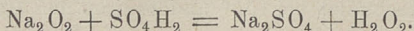
Die Erwärmung bei dieser Umsetzung ist so bedeutend, daß organische Stoffe, wie Papier und Holz, Feuer fangen, wenn sie mit Natriumperoxyd und etwas Wasser in Berührung kommen.

Um dies zu zeigen, legt man ein lockeres Gemisch von etwa 50 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  mit ungefähr dem halben Volumen Sägespäne auf Löschpapier und spritzt in die Mitte des Haufens einige Tropfen Wasser. Alsbald erfolgt Entzündung und dann sehr lebhafte Verbrennung.



In der analytischen Chemie oxydiert man mit einem Gemisch von gleichen Teilen Natriumperoxyd und Soda die betreffenden Stoffe, wie Schwefelminerale, durch schließliches Schmelzen in einem Silbertiegel.

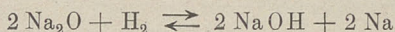
Trägt man das Natriumperoxyd in eiskalte, verdünnte Schwefelsäure unter Umrühren allmählich ein, so zerfällt es fast ohne Sauerstoffentwicklung in Natriumsulfat und Wasserstoffperoxyd:



Durch Destillieren unter vermindertem Druck stellt man so das Wasserstoffperoxyd neuerdings in großen Mengen dar. Umgekehrt erhält man aus Natronlauge und Wasserstoffperoxyd ein Hydrat des Natriumperoxyds,  $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , so daß kein Zweifel darüber besteht, daß man im Natriumperoxyd ein Salz des Wasserstoffperoxyds (s. dort) anzunehmen hat, entsprechend der Formel  $\text{Na} - \text{O} - \text{O} - \text{Na}$  mit einwertigem Natrium.

Natriumperoxyd findet als Derivat des Wasserstoffperoxyds auch Anwendung in der Bleicherei, besonders in Form von Perborax, sowie für hygienische Zwecke zum Reinigen von Luft und Wasser.

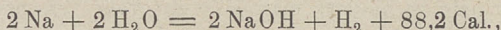
Natriumoxyd,  $\text{Na}_2\text{O}$ , entsteht aus dem vorausgehenden Peroxyd beim Erhitzen mit Natriummetall in heftiger Reaktion, wie auch aus Natriumnitrat und -nitrit beim Glühen unter allmählichem Zusatz von Natrium als weiße, sehr unbeständige Substanz, die, im Wasserstoffstrom erhitzt, nach der Gleichung



sich teilweise umsetzt.

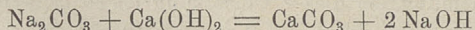
**Natriumhydroxyd**,  $\text{NaOH}$ , gewinnt man in reinster Form durch Einwirkung von Wasserdampf bei niederen Temperaturen auf das Metall (Natriumhydroxyd ex metallo paratum).

Auf flüssiges Wasser wirkt das Natrium etwas weniger lebhaft als das Kalium. Das Metall schwimmt auf dem Wasser mit lebhafter Bewegung infolge der Wasserstoffentwicklung:



doch entzündet sich der Wasserstoff bei kleineren Mengen meist nicht von selbst, sondern erst dann, wenn man das Metall an einer Stelle festhält, so daß die Wärmeentwicklung konzentrierter auftritt, oder wenn man auf das Wasser ein Stück Papier und hierauf das Natrium legt.

Zur technischen Darstellung von Natriumhydroxyd verfährt man in der beim Kaliumhydroxyd angegebenen Weise, indem man Sodalösung mit gelöschtem Kalk kaustifiziert:



(dies ist eines der ältesten bekannten chemischen Verfahren), oder indem man Chlornatriumlösungen elektrolysiert.

Das feste Natriumhydroxyd, Ätznatron, Natrium causticum, wird aus den wässerigen Lösungen durch Eindampfen in eisernen Gefäßen, am besten im Vakuum bei  $180^\circ$  gewonnen und kommt meist in Stangen-



form gegossen in den Handel. Als Hydrate wurden kristallisiert dargestellt: das Monohydrat  $\text{NaOH} + 1\text{H}_2\text{O}$  vom Schmelzp.  $64,3^\circ$ , das Dihydrat und ein komplizierteres Hydrat  $2\text{NaOH} + 7\text{H}_2\text{O}$  vom Schmelzp.  $15^\circ$ .

In Wasser löst sich das Ätznatron ähnlich leicht wie das Ätzkali: bei  $0^\circ$  42, bei  $10^\circ$  51,5, bei  $20^\circ$  109, bei  $50^\circ$  145, bei  $80^\circ$  313, bei  $110^\circ$  365, bei  $192^\circ$  521 Tle. auf 100 Tle. Wasser.

Das spezifische Gewicht bei  $15^\circ$ , bezogen auf Wasser von  $+4^\circ$ , beträgt für wässrige Lösungen von

5 Proz.	10 Proz.	15 Proz.	20 Proz.	25 Proz.	30 Proz.
1,0555	1,1111	1,1665	1,2219	1,2771	1,3312
	35 Proz.	40 Proz.	45 Proz.	50 Proz.	
	1,3838	1,4343	1,4828	1,5303.	

Außerdem kann man den Gehalt einer Ätznatronlösung in derselben Weise, wie beim Ätzkali ausführlich erörtert wurde, durch Titration bestimmen. Als Base ist das Natriumhydroxyd wohl ebenso stark alkalisch wie das Kaliumhydroxyd, indem eine normale Lösung = 40 g Ätznatron = 1 Mol auf 1 Liter zu mehr als 70 Proz., eine  $\frac{1}{10}$  normale Lösung = 4 g Ätznatron auf 1 Liter zu annähernd 90 Proz. in die Ionen gespalten ist nach:  $\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ .

Da das Ätznatron erheblich billiger ist als das Ätzkali, findet es noch ausgedehntere technische Anwendung, so zur Bereitung von Seifen, zur Enthärtung des Kesselspeisewassers, zu Ätznatronschmelzen in der organischen, zumal in der Farbenindustrie, zum Bäumen und Merzerisieren der Baumwolle usw.

Die aus Fetten und Ätznatron bereiteten Seifen sind die Natronsalze der Palmitin-, der Stearin- und der Ölsäure. Sie sind zum Unterschied von den butterartig weichen Kaliseifen, den Schmierseifen, fest und werden durch Kochsalz aus ihren Lösungen ausgesalzen. Die Wirkung der Seifen beruht einerseits darauf, daß die infolge der Hydrolyse entwickelte Alkalität die fettigen Schmutzstoffe aufquellen macht, andererseits auf der sehr großen Oberflächenspannung der Seifenlösung (Seifenschaum und Seifenblasen), durch welche die gelockerten Staub- und Schmutzteilechen eingebettet und in eine durch Wasser abwaschbare Suspension übergeführt werden. Bis zu einem beträchtlichen Grade ähneln diesen echten Seifen die Wassergläser (s. bei Kieselsäure), die deshalb auch in größtem Maßstabe als Surrogate oder Streckmittel für Seifen dienen.

Für die Salzbildung des Ätznatrons mit Säuren gelten im wesentlichen dieselben Sätze, die beim Ätzkali entwickelt wurden.

Das **Natriumchlorid**,  $\text{NaCl}$ , Kochsalz, Steinsalz, ist, wie schon erwähnt wurde, weitaus das wichtigste Natriummineral, aus dem die Mehrzahl der Natriumverbindungen hergestellt wird. In den durch Eindunstung des Meerwassers entstandenen Salzlagern treten wechselagernd mit dem Natriumchlorid auf  $\text{CaSO}_4$  als Anhydrit und in den obersten Schichten die schon besprochenen Kalisalze und Magnesiumverbindungen.

Dies gilt besonders für die ausgedehnten Salzlager von Nord- und Mitteldeutschland, während in den Lagern von Wieliczka in Galizien



die oberste Schicht stark vermindert und verändert auftritt und im Salzkammergut, in Berchtesgaden, Hall die Kalisalze fehlen.

Die Gewinnung des Salzes geschieht entweder durch Losbrechen des fast reinen grobkristallinen Minerals oder durch Auslaugen mit Wasser und Eindampfen der Salzsole, nachdem sie in Gradierhäusern über Dornenreisigwänden herabgeronnen ist und so durch Verdunstung konzentriert wurde.

Früher legte man auch ärmeren Steinsalzlager und Solquellen großen Wert bei, wie die verbreiteten Ortsnamen Hall, Halle, Salzburg, Salzberg usw. erkennen lassen, und es ist aus der Geschichte bekannt, daß die Gewinnung, sowie der Handel mit Salz und die damit verbundenen Gerechtsame eine bedeutende Rolle spielten, wie z. B. die Gründung von München erweist. Gegenwärtig könnten die norddeutschen Salzlager ganz Europa mit billigem und reinem Kochsalz versorgen, wenn nicht aus alter Zeit stammende Steuern und Zölle dem Welthandel entgegenstünden. So stellt man heute noch an der West- und Südküste von Frankreich, sowie in Italien und Griechenland nach uraltem Verfahren Kochsalz dar durch Eindunstenlassen von Meerwasser in flachen Salzpflanzen oder am Weißen Meer durch Ausfrierenlassen von Wasser und schließliches Eindampfen der so konzentrierten Mutterlauge, während in Staßfurt, Leopoldshall und anderen norddeutschen Werken das mit den Kalisalzen zutage geförderte Steinsalz größtenteils wieder zur Verbauung der Lücken nach unten geschafft wird, weil der Bedarf weit hinter der Produktion zurückbleibt.

Als besondere Varietäten des Steinsalzes sind zu erwähnen: das Knistersalz von Wieliczka, das beim Auflösen in Wasser einen knisternden Ton hervorbringt. Dies beruht auf dem Einschluß geringer Mengen gasförmiger Kohlenwasserstoffe, welche bei der Auflösung die Kristalle sprengen, sobald die umgebende Schicht dünn genug geworden ist. Das blaue Steinsalz verdankt wie das blaue Chlorkalium seine Farbe der Anwesenheit von freiem bzw. in fester Lösung befindlichem Metall. Man kann Chlornatrium sowohl durch Kathodenstrahlen als auch durch Natriumdampf ähnlich blau färben.

Als Beimengung kommen im nicht besonders gereinigten Kochsalz Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat vor, wodurch das Salz an der Luft feucht und zerfließlich wird. Außer durch Umkristallisieren entfernt man diese Stoffe auch durch Füllen mit phosphorsaurem Natron und etwas Soda vor dem Eindampfen der Salzsole. Aus steuerpolitischen Gründen wird das für die Landwirtschaft bestimmte Viehsalz durch roten eisenoxydhaltigen Ton denaturiert und so vom Speisesalz unterscheidbar gemacht.

Das Natriumchlorid kristallisiert wasserfrei in regulären Würfeln, in Gegenwart von Harnstoff auch in Oktaedern. Große Stücke Steinsalz spalten ausgeprägt nach Würfelflächen; sie dienen in der Optik zur Anfertigung von Linsen und Prismen, weil Steinsalz die langen Ätherwellen des ultraroten Strahlungsgebietes weniger stark absorbiert als Glas.

Erhitzt man die aus Lösung erhaltenen Kristalle von Natriumchlorid, so verknistern sie, d. h. sie zerspringen, weil die in den inneren Hohlräumen eingeschlossene Mutterlauge verdampft und dabei die Kristallrinde sprengt.

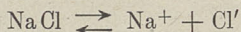
Bei 801° schmilzt das Salz und verdampft bei heller Rotglut schon sehr beträchtlich. Das spezifische Gewicht ist bei 17° = 2,167.

In Wasser löst sich das Natriumchlorid fast unabhängig von der Temperatur leicht auf, nämlich bei 0° 35,6, 10° 35,7, 20° 35,8, 30° 36,0,



40° 36,3, 50° 36,7, 60° 37,1, 70° 37,5, 80° 38,0, 90° 38,5, 100° 39,1 Tle. auf 100 Tle. Wasser.

Durch andere Natriumsalze, auch durch Ätznatron, sowie durch Chloride, z. B. auch durch Salzsäure, wird die Löslichkeit des Natriumchlorids bedeutend herabgedrückt, weil hierdurch die Ionenspaltung:



infolge der Erhöhung der Natriumionen- oder der Chlorionen-Konzentration zurückgedrängt wird und somit die Konzentration des nicht dissoziierten Teiles über das Lösungsgleichgewicht hinaus zunimmt.

**Erklärung.** Nach dem schon früher erwähnten Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage ist die in der Zeiteinheit entstehende Menge von Natrium- und Chlorionen proportional der Konzentration an NaCl-Molekülen, desgleichen die entgegengesetzte Geschwindigkeit der Wiedervereinigung von Chlor- und Natriumionen zu NaCl proportional dem Produkt der Konzentration an Chlorionen mit der Konzentration der Natriumionen. Als Konzentration oder wirksame Masse gilt die Anzahl der in einem Liter vorhandenen Mole, die man mit [NaCl] bzw. [Na<sup>+</sup>] und [Cl'] bezeichnet.

Im Gleichgewicht sind hier, wie auch sonst, die beiden entgegengesetzten Geschwindigkeiten gleich groß, d. h. die chemischen Gleichgewichte sind nicht ruhende, statische, sondern kinetische, indem in gleichen Zeiten gleichviel Stoff in einem Sinne, wie im entgegengewirkenden Sinne umgesetzt wird, so daß tatsächlich an den Einzelkonzentrationen keine Änderung erfolgt.

Für das Dissoziationsgleichgewicht des Chlornatriums gilt deshalb die mathematische Beziehung:

Geschwindigkeit der Spaltung = Geschwindigkeit der Wiedervereinigung der Ionen,

oder nach dem Vorausgehenden:  $k_1[\text{NaCl}] = k_2[\text{Na}^+] \times [\text{Cl}']$ , und wenn man die beiden Konstanten in eine zusammenfaßt:

$$[\text{NaCl}] = K[\text{Na}^+] \times [\text{Cl}'].$$

Das Produkt aus den Konzentrationen der Ionen nennt man das Ionenprodukt oder auch Löslichkeitsprodukt, und somit ist die Konzentration des nicht dissoziierten Teiles proportional dem Ionenprodukt.

In einer gesättigten Salzlösung ist bei bestimmter Temperatur die Konzentration des nicht dissoziierten Teiles und damit auch die des Ionenproduktes konstant, weil der nicht dissoziierte Teil mit dem am Boden der Lösung liegenden Salz, dem Bodenkörper, sich im Gleichgewicht befindet, derart, daß in gleichen Teilen gleichviel undissoziierte Salzmoleküle aus dem Bodenkörper in die Lösung übertreten, als umgekehrt von diesem angezogen wieder zum Bodenkörper zurückkehren. Über diese das Gleichgewicht der Sättigung einstellende Wirksamkeit des Bodenkörpers s. bei Natriumthiosulfat.



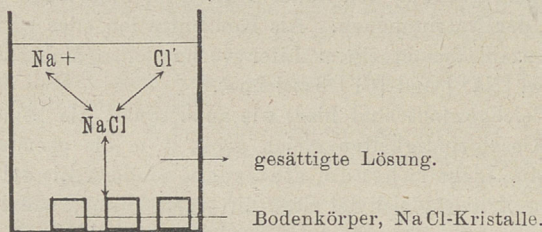
Am anschaulichsten lassen sich diese für alle gesättigten Salzlösungen geltenden Beziehungen folgenderweise darstellen (Fig. 103):

Erhöht man die Konzentrationen von Natrium- bzw. Chlorionen, so wächst das Ionenprodukt und damit die Konzentration des undissoziierten Salzes über das Lösungsgleichgewicht hinaus, und es muß der Salzüberschuß ausfallen.

Hiervon macht man in der Experimentalchemie und namentlich in der analytischen Chemie vielseitigen Gebrauch; z. B. fällt man für analytische Zwecke ganz reines Natriumchlorid aus seiner konzentriert wässerigen Lösung durch Zugabe von rauchender Salzsäure, oder man scheidet Baryumchlorid mittels rauchender Salzsäure fast quantitativ aus seinen Lösungen ab, man salzt auch Chloride, zumal in der Farbenindustrie, aus den wässerigen Lösungen durch Kochsalz aus.

In derselben Weise, wie Chloride durch Salzsäure gefällt werden, kann man Nitrats durch Salpetersäure, Sulfate durch Schwefelsäure,

Fig. 103.



Perchlorate durch Überchlorsäure fällen (s. beim Kalium), und ebenso kann man Natriumsalze mittels Ätznatron, Kaliumsalze durch Ätzkali schwerer löslich machen.

Allgemein lautet der Satz: Ionisierbare Salze sind in Lösungen, die eines der Salzionen enthalten, schwerer löslich als in reinem Wasser oder in verdünnten fremden Salzlösungen. Letztere können sogar die Löslichkeit steigern, insofern als ihre Ionen einen Teil der Ionen des zu lösenden Salzes zu anderweitigen Ionenprodukten binden und damit das Löslichkeitsprodukt vermindern.

Gestört werden diese Beziehungen aber, wenn sich aus dem Salz und der zugefügten gleichionigen Säure oder Base neue Salze bilden, oder wenn Anlagerungsverbindungen zustande kommen. So wirkt z. B. die Schwefelsäure bei etwas höheren Konzentrationen auf Alkalisulfate nicht fällend, weil Bisulfate entstehen, die ihrerseits in ganz anderen Verhältnissen sich lösen als die neutralen Sulfate. Auch Silberchlorid oder Bleichlorid sind in stärkerer Salzsäure auffallend leicht löslich, weil sich Komplexverbindungen, wie  $\text{AgCl}_2\text{H}$  oder  $\text{PbCl}_3\text{H}$ , bilden.

Natriumhypochlorit,  $\text{NaOCl}$ , wird, außer nach dem schon bei der unterchlorigen Säure und beim Kaliumhypochlorit besprochenen Verfahren, auch durch Fällung von Chlorkalklösung mittels Soda dar-



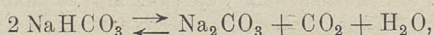
gestellt und dient als Bleichmittel namentlich in Papierfabriken. Die hierfür erforderliche 1- bis 2proz. Lösung wird meist an Ort und Stelle durch Elektrolyse einer kalten Kochsalzlösung bereitet und wegen ihrer geringen Haltbarkeit sogleich verbraucht.

Auch für Natriumchlorat gilt im wesentlichen das schon beim Kaliumchlorat Mitgeteilte, nur bietet das Natriumchlorat wegen seiner viel bedeutenderen Löslichkeit und seiner etwas größeren Reaktionsfähigkeit gewisse Vorteile vor dem Kaliumchlorat. Natriumperchlorat ist an der Luft zerfließlich zum Unterschied vom schwer löslichen Kaliumperchlorat.

Sekundäres Natriumcarbonat, **Soda**,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , bildet als Hydrat  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  große, farblose, monokline Kristalle, die sich bei  $0^\circ$  zu 7,1, bei  $10^\circ$  zu 12,6, bei  $20^\circ$  zu 21,4, bei  $25^\circ$  zu 29,8 Tln. auf 100 Tle. Wasser lösen. Spezifisches Gewicht bei  $17^\circ = 1,446$ . Bei  $32^\circ$  geht das Dekahydrat über in das Heptahydrat  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  und dieses bei  $35,1^\circ$  in das Monohydrat  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Dieses Monohydrat löst sich mit steigender Temperatur weniger leicht in Wasser, nämlich bei  $50^\circ$  47,5, bei  $60^\circ$  46,4, bei  $70^\circ$  45,8, bei  $80,5^\circ$  45,2, bei  $88,4^\circ$  45,2, bei  $104,8^\circ$  45,1 Tle. auf 100 Tle. Wasser.

Die wasserfreie Soda schmilzt bei  $853^\circ$  und verliert beim Glühen allmählich etwas Kohlendioxyd. Auch die wässrige Lösung gibt bei der Siedetemperatur an einen indifferenten Gasstrom etwas Kohlensäure ab (F. W. Küster), infolge teilweiser hydrolytischer Spaltung in Natriumbicarbonat und Natronlauge.

Natriumhydrocarbonat,  $\text{NaHCO}_3$ , primäres Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, ist in Wasser verhältnismäßig wenig löslich, nämlich bei  $0^\circ$  6,9, bei  $10^\circ$  8,2, bei  $20^\circ$  9,6, bei  $30^\circ$  11,1, bei  $40^\circ$  12,7 Tle. auf 100 Tle. Wasser. Beim Erwärmen findet Zerfall statt in Soda, Kohlendioxyd und Wasser nach



und zwar so weitgehend, daß der Dissoziationsdruck des Kohlendioxyds bei  $60^\circ$  25 mm, bei  $100^\circ$  310 mm Quecksilberdruck entspricht.

In einer mit Kohlensäure gesättigten wässrigen Lösung reagiert das Bicarbonat bei  $0^\circ$  gegen Phenolphthalein neutral, bei gewöhnlicher Temperatur schwach alkalisch infolge geringer Hydrolyse.

Ein Doppelsalz von Soda und Natriumbicarbonat,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , findet sich kristallisiert am Strande der Natronseen von Ägypten als Trona oder von Venezuela als Urao. Diese Natronseen erhalten unterirdischen Zufluß an Bicarbonat, aus Kohlensäure und natronhaltigem Gestein gebildet. In früherer Zeit hatte dieses natürliche Vorkommen Bedeutung für die Soda- und Seifenindustrie im unteren Ägypten bei Memphis; später deckte man den Bedarf an Alkali aus der Asche von Holz und insbesondere aus der Asche von Seetangen, Kelp und Varec genannt. Als aber in der französischen Revolution alle Pottasche zur Schießpulverbereitung verbraucht wurde und die Zufuhr an spanischer



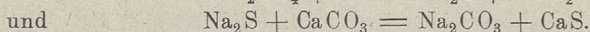
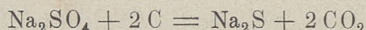
Tangasche durch die englischen Kriegsschiffe unterbunden war, erließ der Wohlfahrtsausschuß eine Aufforderung, die für die Seifenindustrie unentbehrliche Soda aus Chlornatrium darzustellen, und Leblanc legte 1794 ein Verfahren vor, das mit staatlichen Mitteln im großen durchgeführt wurde.

Der Leblanc-Sodaprozeß verläuft in folgenden Phasen:

Zunächst wird aus Natriumchlorid durch Erhitzen mit Schwefelsäure oder Natriumbisulfat Natriumsulfat und Chlorwasserstoff dargestellt:



dann wird das Natriumsulfat mit Kohle und kohlensaurem Kalk geglüht, wobei Schwefelnatrium entsteht, das sich mit dem Kalk zu Soda und Schwefelcalcium umsetzt:



Man führt diese Umsetzung in Trommeln aus, die durch einen Flammenofen geheizt und mechanisch rotiert werden, damit alle Teile des Gemisches möglichst gleichmäßig auf starke Rotglut gebracht werden. Als Gas tritt anfangs nur Kohlendioxyd aus; am Schlusse wirkt die Kohle bei gesteigerter Temperatur auf das Calciumcarbonat nach:  $2 \text{CaCO}_3 + 2 \text{C} = 2 \text{CaO} + 4 \text{CO}$ . Das Auftreten der Kohlenoxydflammen zeigt das Ende des Vorganges an.

Würde man die Schmelze nach dem Erkalten ohne weiteres mit Wasser behandeln, so müßte infolge der eintretenden starken Hydratisierungswärme das Schwefelcalcium teilweise in Calciumhydroxyd und das lösliche Calciumsulfhydrat,  $\text{Ca}(\text{SH})_2$ , übergehen, das sich mit der Soda zu kohlensaurem Kalk und Natriumhydrosulfid,  $\text{NaSH}$ , umsetzt, so daß die Soda durch Schwefelnatrium verunreinigt wird. Um dies zu vermeiden, bringt man die frische Schmelze nicht mit reinem Wasser in Berührung, sondern mit den Laugen früherer Schmelzen, die schon teilweise mit Soda gesättigt sind. Die so nur teilweise ausgelaugte Schmelze wird weiterhin mit verdünnterer Lauge und zuletzt mit reinem Wasser ausgezogen. Hierzu wird eine größere Zahl von Auslaubecken übereinandergestellt (Kaskadenanlage); in das unterste Becken kommt die frische Schmelze, darüber folgen dem Auslaungsgrade entsprechend die Rückstände früherer Schmelzen. Oben rinnt das Wasser ein, sättigt sich mehr und mehr an Soda, indem es in die tieferliegenden Becken fließt, und verläßt das letzte Becken als fast gesättigte Sodalösung. Von Zeit zu Zeit wird der völlig ausgelaugte Rückstand des obersten Beckens ausgeleert und der Inhalt der unteren Becken je um eine Stufe höher gefördert; das unterste Becken wird mit frischer Schmelze gefüllt.

Durch Eindampfen der Lauge gewinnt man entweder wasserhaltige kristallisierte Soda oder bei vollkommener Entwässerung die calcinierte Soda.

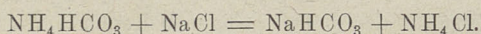
In Frankreich erzielte der Leblanc-Prozeß zunächst nur vorübergehenden Erfolg, und nach Aufhebung der Seesperre verdrängte die Tangasoda die künstliche Soda ebenso, wie der indische Salpeter den Plantagensalpeter überflüssig machte. Leblanc erntete außer einer anerkennenden Erwähnung des Wohlfahrtsausschusses wenig Dank; er starb 1806 im Armenspital von Saint Denis durch Selbstmord.

Dagegen begann man 1814 in England nach dem Leblanc-Prozeß Soda im großen darzustellen, und diese Industrie entwickelte sich im



Laufe der folgenden Jahrzehnte auch in den anderen Kulturstaaen zur Grundlage der chemischen Großindustrie. Denn der Leblanc-Prozeß erfordert zunächst große Mengen Schwefelsäure, machte also auch die Entwicklung der früher geringfügigen Schwefelsäurefabrikation nötig; weiter liefert der Leblanc-Prozeß große Mengen Salzsäure, die bis in die neueste Zeit die Grundlage der Chlorindustrie bildete. Eine Zeitlang war man wegen der Verwendung der Salzsäure in großer Verlegenheit, und man hätte diese am liebsten ohne weiteres in die Luft austreten lassen, wenn nicht die Zerstörung des Pflanzenwuchses in der Nähe der Fabriken die Regierungen veranlaßt hätte, hiergegen besondere Gesetze zu erlassen, wie die preußische Alkaliakte 1863. Erst die Chlorkalkindustrie verschaffte in Verbindung mit dem Weldon-Prozeß (1866) (s. bei Chlor) der Salzsäure günstigen Absatz. Auch das Schwefelcalcium der Leblanc-Sodarückstände war zunächst ein sehr übler Ballast für die Industrie, weil man diese Massen nicht im Freien liegen lassen durfte wegen der Entwicklung von Schwefelwasserstoff durch die Kohlensäure der feuchten Atmosphäre. In England baute man besondere Fahrzeuge, in denen man das Schwefelcalcium auf das Meer hinaus schaffte und dort versenkte. Späterhin regenerierte man aus dem Schwefelcalcium den Schwefel durch Zersetzen mit Salzsäure oder Kohlensäure und verbrannte den Schwefelwasserstoff zu Schwefeldioxyd oder zu freiem Schwefel (s. bei Schwefelwasserstoff). Auch stellt man noch gegenwärtig aus dem Schwefelcalcium durch Oxydation an feuchter Luft Calciumthiosulfat und daraus Natriumthiosulfat dar.

Im Jahre 1838 nahmen Dyar und Hemming ein britisches Patent auf die Darstellung von Bicarbonat und Soda aus wässeriger Lösung von Natriumchlorid und Ammoniak durch Einleiten von Kohlendioxyd. Hierbei setzt sich das Ammoniumbicarbonat mit dem Natriumchlorid um zu Ammoniumchlorid und Natriumbicarbonat, das wegen seiner Schwerlöslichkeit größtenteils auskristallisiert:



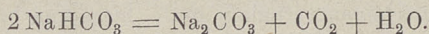
Über 20 Jahre lang blieb dieses Verfahren unbeachtet, weil man die hierfür erforderlichen Mengen Ammoniak nicht beschaffen zu können glaubte und weil die mit der Herstellung der Apparaturen verbundenen Schwierigkeiten damals nicht beseitigt werden konnten.

Erst nachdem die allenthalben emporgekommenen Leuchtgasfabriken in ihren Waschwässern große und immer mehr steigende Mengen Ammoniak produzierten, sah sich in den 60er Jahren des vergangenen Jahrhunderts Ernest Solvay veranlaßt, dieses Ammoniak technisch zu verwerten, und er führte den jetzt nach ihm benannten Prozeß in einer Reihe großer Fabriken auf technisch vollendete Weise durch; obwohl sich auch damals noch Stimmen erhoben, die das Verfahren für aussichtslos hielten, weil man die Produktion an Ammoniak von seiten der Gasfabriken unterschätzte und glaubte, daß größere Verluste an diesem verhältnismäßig teuren Ausgangsmaterial sich nicht vermeiden ließen.



Da aber später die Kokereien noch größere Mengen Ammoniak lieferten und Solvay die Apparatur so vervollkommnete, daß die Ammoniakverluste kaum 5 kg auf 1000 kg Soda betragen, hat der Solvay-Soda-prozeß in Deutschland und Frankreich den Leblanc-Prozeß größeren teils verdrängt.

Man leitet in die Lösung von 30 bis 33 Tln. NaCl auf 200 Tle. Wasser Ammoniak ein, dann unter Druck Kohlendioxyd, trennt das ausgeschiedene Natriumbicarbonat von der Salmiaklösung und gewinnt daraus durch Erhitzen Soda und Kohlensäure:



Aus der Salmiaklösung macht man mit Kalk wieder das Ammoniak für den Prozeß frei.

Der große Vorteil dieses Verfahrens vor dem älteren Leblanc-Prozeß liegt darin, daß man ohne Umkristallisieren unmittelbar fast reines Bicarbonat und Soda gewinnt, ohne andere Nebenprodukte, als das gut verwertbare oder leicht zu beseitigende Calciumchlorid zu erhalten.

Auf die Verwendung der Soda zur Darstellung von Ätznatron mittels gelöschtem Kalk ist schon weiter oben eingegangen worden. Außerdem dient die Soda an Stelle von Ätznatron zur Darstellung der vielseitig verwendbaren Natriumsalze, sowohl durch Umsetzung in Lösung als auch im Schmelzfluß. In letzterer Hinsicht ist besonders das Natronwasserglas,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , zu erwähnen (s. bei Seife und bei Kieselsäure).

Natriumbicarbonat dient in der Medizin (Bullrichs Salz) als Mittel, um überschüssige Magensäure zu neutralisieren, ferner im Gemenge mit Weinsäure und Citronensäure als Brausepulver, sowie in der Feinbäckerei als Backpulver, indem es in der Hitze durch Kohlensäureabsplaltung das Gebäck auflockert.

Natriumnitrat, Chilesalpeter,  $\text{NaNO}_3$ , kommt als Caliche in großen Lagern in den höher gelegenen Teilen von Chile und Peru vor. Hauptausfuhrort ist Tarapacá (s. auch bei Salpetersäure über dieses und über andere Salpetervorkommen).

Wie diese chilenischen Salpeterlager sich gebildet haben, ist heutzutage noch nicht mit Sicherheit zu sagen. Wahrscheinlich ist das Nitrat ähnlich wie auch sonst durch Oxydation stickstoffhaltiger organischer Stoffe, wie Guano und Seetang, unter der Einwirkung von Bakterien auf einem Kalk und Chlornatrium enthaltenden Boden entstanden. Da außer dem Nitrat auch Jodat und Perchlorat sich vorfinden, muß man schließen, daß dieser Oxydationsprozeß ganz besonders intensiv war, und Ostwald nimmt an, daß Ozon hierbei tätig gewesen ist. Vielleicht haben starke elektrische Entladungen das von den salpeterbildenden Bakterien begonnene Werk der Nitrifizierung vollendet.

Hochwertige Caliche enthält etwa 50 Proz.  $\text{NaNO}_3$ , 25 Proz. NaCl, 4 Proz.,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 2 Proz.  $\text{MgSO}_4$ , 2,5 Proz.  $\text{CaSO}_4$ , 0,12 Proz.  $\text{NaJO}_3$  neben Wasser und Sand. Durch Auslaugen mit Wasser und Umkristallisieren wird der Salpeter gereinigt.



Das Natriumnitrat kristallisiert in würfelförmlichen Rhomboedern, ist mit Kalkspat,  $\text{CaCO}_3$ , isomorph und wächst auf dessen Kristallen weiter. Wegen der Gestalt nennt man das Natriumnitrat fälschlicherweise auch kubischen oder Würfelsalpeter zum Unterschied vom prismatischen Kalisalpeter. Schmelzp.  $316^\circ$ , spez. Gew. 2,265 bei  $15^\circ$ . Im Gemisch mit 54,5 Gew.-Proz.  $\text{KNO}_3$  und 45,5 Proz.  $\text{NaNO}_3$  liegt der Schmelzpunkt bei  $218^\circ$  (Eutektikum). Die Löslichkeit in Wasser beträgt bei  $0^\circ$  73,  $10^\circ$  80,5,  $20^\circ$  88,  $30^\circ$  96,2,  $40^\circ$  105,  $50^\circ$  114,  $60^\circ$  124,6,  $70^\circ$  136,  $80^\circ$  148,  $90^\circ$  161,  $100^\circ$  175,5,  $119^\circ$  209 g  $\text{NaNO}_3$  auf 100 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Natronsalpeter zieht an der Luft Wasser an und kann deshalb nicht zur Pulverbereitung dienen, außerdem liegt seine Zersetzungstemperatur etwas zu niedrig für die zu verbrennende Kohle. Dagegen dient er im Gemenge mit Teer oder mit leichtlöslichen Natriumsalzen aromatischer Sulfosäuren, z. B. kresolsulfosaurem Natron, durch gemeinsames Eindampfen der Lösung innigst gemengt, zu Sprengstoffen. (Lösliches Schieß- und Sprengpulver von Raschig.) Über die Gewinnung von Kalisalpeter durch Umsatz von Natriumnitrat mit Kaliumchlorid s. bei Kaliumnitrat.

Weitaus die größten Mengen Natronsalpeter verbraucht die Landwirtschaft als hochwertiges und neben dem Ammoniumsulfat wichtigstes Stickstoffdüngemittel. In der chemischen Industrie bildet der Chilesalpeter vielfach das Ausgangsmaterial für die Darstellung der Salpetersäure (s. dort). Außerdem stellt man durch Schmelzen von Natriumnitrat mit Blei das Natriumnitrit,  $\text{NaNO}_2$  (s. bei salpetriger Säure), für die Bereitung der Azofarben dar. Doch ist die deutsche Industrie, wie bei der Besprechung der Stickstoffverbindungen ausführlich dargelegt worden ist, gegenwärtig unabhängig geworden von dem früher für unentbehrlich gehaltenen Chilesalpeter.

Noch im Jahre 1900 importierte Deutschland 500 000 t Chilesalpeter zu 90 Millionen Mark, und die Gesamtförderung an diesem Salz betrug damals etwa 1,5 Millionen Tonnen, 1910 aber bereits 2 Millionen Tonnen.

Man darf indessen die Salpeterproduktion in Chile insofern nicht als eine ausländische betrachten, als in den dortigen Lagern überwiegend deutsches Kapital festgelegt ist.

Die Phosphate des Natriums können unter Hinweis auf das bei der Phosphorsäure schon Mitgeteilte hier nur kurz erwähnt werden: tertiäres Natriumphosphat,  $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ , reagiert infolge weitgehender hydrolytischer Spaltung nach:  $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH}$  in Lösung stark alkalisch. Sekundäres Natriumphosphat,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ , reagiert in Lösung auf Phenolphthalein neutral, auf roten Lackmus schwach alkalisch, geht beim Schmelzen in das Pyrophosphat,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , über. Primäres Natriumphosphat,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , kristallisiert zum Unterschied vom wasserfreien primären Kaliumphosphat mit ein und mit zwei Molekülen Kristallwasser und reagiert in wässriger Lösung schwach sauer. Bei beginnender Rotglut entstehen daraus, je nach den besonderen Bedingungen, verschiedene Metaphosphate,  $(\text{NaPO}_3)_n$ . Sekundäres Natriumammonium-



phosphat,  $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ , findet sich im Harn und im Guano, wurde im Mittelalter als *Sal microcosmicum* bezeichnet und dient unter dem Namen Phosphorsalz in der analytischen Chemie, indem es in der Bunsenflamme am Platindraht die aus Natriummetaphosphat bestehende Phosphorsalzperle bildet, welche manche Metalloxyde mit charakteristischer Farbe auflöst: z. B. in der Oxydationsflamme durch Kupfersalze blaugrün, durch Kobaltverbindungen blau, durch Manganverbindungen rotviolett, durch Eisenoxyd gelb gefärbt wird, während in der Reduktionsflamme Titanoxyd amethyst, Nioboxyd braun, Wolfram- oder Molybdänoxyd blau, Eisenoxydul grünlich färbt.

Zum selben Zweck dient geschmolzener Borax:  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (s. bei Borsäure), der außerdem wegen der lösenden Wirkung auf Metalloxyde beim Löten vielfach gebraucht wird.

Sekundäres Natriumsulfat, schwefelsaures Natron, Glaubersalz,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ , bildet meist sehr große durchsichtige monokline Kristalle, die durch Wasserverlust an der Luft bald trübe werden und verwittern. Der Geschmack dieses Salzes ist kühlend und etwas bitter, wie dies von dem als Abführmittel dienenden Glaubersalz allgemein bekannt sein dürfte.

Dieses Dekahydrat löst sich bei  $10^\circ$  zu 9,0, bei  $20^\circ$  zu 19,4, bei  $30^\circ$  zu 40 g auf 100 g Wasser. Bei  $32,38^\circ$  schmilzt das Salz in seinem Kristallwasser unter Ausscheidung des wasserfreien Sulfats, Thenardit genannt. Dieses löst sich bei  $35^\circ$  zu 49,4, bei  $70^\circ$  zu 44,5, bei  $100^\circ$  zu 42,7 g in 100 g Wasser, so daß die Löslichkeit vom Umwandlungspunkt  $32,38^\circ$  an mit steigender Temperatur abnimmt, während sie vor dem Umwandlungspunkt mit der Temperatur steigt.

Dieses früher rätselhafte Verhalten beruht einfach darauf, daß für die Löslichkeit nicht die chemischen Moleküle allein maßgebend sind, sondern daß die besondere physikalisch kristallographische Beschaffenheit des Bodenkörpers im Wechselumsatz mit dem undissoziierten Salzteil der Lösung (s. Ionenprodukt bei Natriumchlorid) die Konzentration der gesättigten Lösung bestimmt. In diesem Sinne sind Glaubersalz,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10$  Wasser, und Thenardit,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ohne Wasser, verschiedene Stoffe, die ihre gesonderte Löslichkeit besitzen. Nur bei dem Umwandlungspunkt sind beide gleich löslich. Ähnliche Verhältnisse zeigen sich auch bei anderen Stoffen, die mit verschiedenem Wassergehalt kristallisieren können, aber auch, abgesehen von den Hydraten, stets dann, wenn der Bodenkörper unter der Lösung während des Temperaturanstiegs sich irgendwie physikalisch kristallographisch verändert.

Das Natriumsulfat ist für sich und in Verbindung mit Magnesium- oder Calciumsulfat in vielen Salzablagerungen verbreitet, desgleichen in Mineralwässern und Salzsolen. Am Kaspischen Meere kristallisiert vielfach dieses Salz aus, und man stellt nicht unbeträchtliche Mengen hiervon aus den natürlichen Vorkommnissen dar. In Staßfurt wird auch Magnesiumsulfat mit Natriumchlorid zu Glaubersalz und Magnesiumchlorid umgesetzt. Die Bedeutung des Natriumsulfats als Durchgangsmaterial bei dem Leblanc-Sodaprozeß ist dort schon besprochen worden.



Natriumhydrosulfat,  $\text{NaHSO}_4$ , primäres Natriumsulfat, Natriumbisulfat, wird als Nebenprodukt bei der Zersetzung von Salpeter mit Schwefelsäure erhalten nach:  $\text{NaNO}_3 + \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{NaHSO}_4 + \text{NO}_3\text{H}$ , und weiterhin durch Erhitzen mit Natriumchlorid in sekundäres Sulfat und Chlorwasserstoff umgesetzt. In Wasser ist das Natriumbisulfat leicht löslich mit saurer Reaktion, es kristallisiert in vierseitigen monoklinen Säulen als Monohydrat,  $\text{NaHSO}_4 + 1 \text{H}_2\text{O}$ ; bei ungefähr  $300^\circ$  entsteht daraus das Natriumpyrosulfat,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ .

Natriumthiosulfat,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$ , ist schon im vorausgehenden bei der Thioschwefelsäure, bei der Chlorbleiche und der Jodometrie besprochen worden, desgleichen das Natriumhyposulfit,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , bei der unterschwefligen Säure.

Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit des Natriumthiosulfats sehr stark zu, so daß man bei  $100^\circ$  eine ziemlich dicke Flüssigkeit erhält. Filtriert man diese durch ein dichtes Papierfilter in völlig reine Glaskölbchen und verstopft dann die Mündung mit einem Wattebausch, so hat man nach dem Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur übersättigte Lösungen, die tagelang unverändert bleiben. Taucht man aber einen Glasstab in kristallisiertes Natriumthiosulfat und danach in die übersättigte Lösung, so genügen schon die winzigen Kriställchen, die daran haften geblieben sind, um alsbald die Übersättigung aufzuheben. Vom Glasstabe aus wachsen rasch radial nach allen Seiten die Kristalle des Salzes, und nach wenigen Minuten ist unter Wärmeentwicklung der Inhalt des Kölbchens zu einem nahezu festen Kristallbrei erstarrt. Läßt man die übersättigte Lösung offen an der Luft stehen, so finden sich aus dem Staub der Umgebung alsbald auch die nötigen Kristallkeime ein, um die Kristallisation auszulösen.

Aus dem Vergleich der für sich beständigen übersättigten Lösung mit der durch einen Kristallkeim infizierten erkennt man die Bedeutung des Bodenkörpers für das Zustandekommen des Gleichgewichts in einer gesättigten Lösung. Ohne den als Kristallisationszentrum dienenden Bodenkörper fehlt die anziehende Wirkung auf die gelösten Salzmoleküle, und diese verharren in der übersättigten Lösung so lange, bis ein Kristallkeim als Attraktionspunkt hinzukommt. Bei sehr langem Aufbewahren bilden sich auch in der übersättigten Lösung spontan Kristallkeime, und die Kristallisation beginnt dann ohne äußere Beeinflussung.

Natriumbisulfit,  $\text{NaHSO}_3$ , braucht nur deshalb hier erwähnt zu werden, weil in Form der 40- bis 45proz. wässrigen Bisulfitlösung die schweflige Säure in den Handel kommt und aus dieser Lösung durch Zutropfenlassen von konzentrierter Schwefelsäure nach Bedarf frei gemacht werden kann. Außerdem dient das Natriumbisulfit zum Bleichen von Wolle, Seide, auch von Stroh, und zur Überführung aromatischer Aldehyde, wie Benzaldehyd oder von Ketonen, wie Aceton, in kristallisierte Verbindungen, aus denen man die Aldehyde und Ketone in reiner Form durch Zersetzen mit Schwefel- oder Salzsäure abscheiden kann.



Natriumsulfid,  $\text{Na}_2\text{S}$ , Schwefelnatrium, aus schwefelsaurem Natrium durch Reduktion mit Kohle dargestellt, kristallisiert aus Wasser mit 9 Mol Kristallwasser in quadratischen Prismen. Es dient zum Lösen von Schwefelantimon für die elektrolytische Reinigung des Antimons sowie im Verein mit Schwefel als Polysulfid zur Darstellung der Schwefelfarbstoffe (z. B. Vidalschwarz, Hydronblau usw.), indem man Nitrophenole, Indophenole u. dgl. in dieser Schwefelschmelze weitgehend mit Schwefel beladet.

**Rubidium, Rb**, Atomgewicht 85,45 ( $O = 16$ ), Wertigkeit 1,

Schmelzpunkt  $38,5^\circ$ , Siedepunkt  $696^\circ$ , spezifisches Gewicht 1,532 bei  $20^\circ$ ,

wurde von Bunsen und Kirchhoff im Jahre 1861 bei der spektralanalytischen Untersuchung des Dürkheimer Mineralwassers aufgefunden und nach den beiden charakteristischen Spektrallinien im Rot (s. die Spektraltafel), von „rubidus“ = dunkelrot, benannt.

Außer dem Vorkommen in den Silikaten Lepidolith und Leucit ist von besonderer Bedeutung das Auftreten von Rubidiumsalzen als Begleiter der analogen Kaliumverbindungen in den Abraumsalzen.

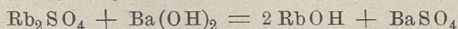
Nach Wilke-Dörfurt enthalten 100 Tle. Carnallit von Aschersleben in der Kieseritregion 0,036, in der Carnallitzone 0,024 bis 0,035 Tle. Rubidiumchlorid, so daß bei einer jährlichen Förderung von 2 Millionen Tonnen Carnallit fast 700 t Rubidiumchlorid in die Düngesalze bzw. in die von der Industrie gebrauchten Kaliumverbindungen gelangen. Die Zuckerrübe und der Tabak nehmen verhältnismäßig große Mengen Rubidium neben dem Kalium auf, so daß die Schlempekohle und die Tabakasche leicht nachweisbare Mengen Rubidiumcarbonat enthalten. Bei der Zersetzung von Carnallit in festes Chlorkalium und Magnesiumchloridlösung geht das Rubidium größtenteils in die Mutterlaugen, aus denen sich Carnallit mit 0,112 Proz. Rubidiumchlorid abscheidet.

Da der Rubidiumaluminiumalaun,  $\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$ , bei  $17^\circ$  sich nur zu 2,3 g, der analoge Kaliumalaun aber zu 13,5 g auf 100 Tle. Wasser löst, kann man durch wiederholtes Umkristallisieren das Rubidium leicht anreichern, und man könnte große Mengen Rubidiumpräparate aus den Abraumsalzen gewinnen, sobald sich hierfür eine technische Verwendung finden sollte.

Das Metall kann durch Destillation von Rubidiumcarbonat mit Kohle oder auch durch Elektrolyse des Chlorids abgeschieden werden. Zweckmäßiger ist die Gewinnung aus Rubidiumhydroxyd und metallischem Magnesium durch Erhitzen im Wasserstoffstrom, wobei Rubidium abdestilliert und unter flüssigem Paraffin aufgefangen wird. Mit Luft und mit Wasser reagiert Rubidium noch viel lebhafter als das Kalium, so daß es sich schon in trockenem Sauerstoff bisweilen entzündet.

Das vollständige Verbrennungsprodukt  $\text{Rb}_2\text{O}_4$  ist, wie das analoge Kaliumtetroxyd, eine braungelbe kristalline Masse, die bei starkem Erhitzen im Vakuum das schwarze  $\text{Rb}_2\text{O}_3$  liefert. Bei überschüssigem Metall entsteht das Oxyd  $\text{Rb}_2\text{O}$  als durchsichtig blaßgelbe Kristalle, die mit Wasser unter großer Wärmeentwicklung (80 Cal. auf 1 Mol) in das Hydroxyd  $\text{RbOH}$  übergehen.

Einfacher stellt man das Rubidiumhydroxyd dar aus der Lösung des Sulfats mit Baryumhydroxyd:



und Eindampfen des Filtrats vom Baryumsulfat in Silberschalen.



Das Rubidiumhydroxyd zeigt eine noch größere Ionisierungstendenz nach  $\text{RbOH} \rightleftharpoons \text{Rb}^+ + \text{OH}'$  als das Kaliumhydroxyd und ist demgemäß eine noch erheblich stärkere Base. Abgesehen von Unterschieden in der Löslichkeit gleichen die Rubidiums Salze den Kaliumsalzen so sehr, daß auf eine besondere Beschreibung hier verzichtet werden kann.

Zum Nachweis und zur Trennung können dienen das Rubidiumperchlorat (Löslichkeit bei  $21^\circ = 1,09 \text{ g}$  in  $100 \text{ g}$  Wasser) und das Chloroplatinat (Löslichkeit bei  $20^\circ = 0,141 \text{ g}$  auf  $100 \text{ g}$  Wasser). Auch Rubidiumsilicofluorid,  $\text{Rb}_2\text{SiF}_6$ , und namentlich Rubidiumborfluorid,  $\text{RbBF}_4$ , sind in Wasser noch schwerer löslich als die entsprechenden Kaliumsalze.

Gleich dem Kalium sendet das Rubidium in allen seinen Verbindungen negativ geladene Elektronen ( $\beta$ -Strahlen) aus; doch sind diese weniger durchdringend, also von geringerer Geschwindigkeit als die Kaliumstrahlen.

### Cäsium, Cs,

Atomgewicht 132,81 ( $O = 16$ ), Wertigkeit 1,

Schmelzpunkt  $26,4^\circ$ , Siedepunkt  $670^\circ$ , spezifisches Gewicht 1,87 bei  $26,5^\circ$   
(flüssig), 2,4 bei  $20^\circ$  (fest),

wurde gleich dem Rubidium von Bunsen mit Hilfe der Spektralanalyse aufgefunden (1860) und nach der blauen Doppellinie (s. die Spektraltafel) benannt, von caesius = himmelblau. Das Cäsium kommt als Begleiter von Kalium in vielen Mineralquellen und in den Staßfurter Salzlageren nur in sehr geringen Mengen vor. Bis zu 32 Proz. Cäsium enthält das seltene Mineral Pollux,  $(\text{SiO}_3)_5\text{Al}_2\text{Cs}_2\text{H}_2$ , von der Insel Elba.

Zur Trennung von Kalium eignet sich außer dem sehr wenig löslichen Cäsiumalaun ( $0,62 \text{ g}$  auf  $100 \text{ g}$  Wasser bei gewöhnlicher Temperatur) und dem ähnlich löslichen Cäsiumperchlorat die Bildung schwer löslicher Doppelchloride mit Zinn und Antimon. Vom Rubidium trennt man das Cäsium auf Grund der Leichtlöslichkeit von Cäsiumcarbonat in Alkohol, während Rubidiumcarbonat darin kaum löslich ist.

Das Metall kann man durch Elektrolyse einer Cyancäsium-Cyanbaryumschmelze oder leichter aus Cäsiumhydroxyd und Cäsiumcarbonat durch Reduktion mittels Magnesium im Wasserstoffstrom darstellen.

Wie das Kalium, das Natrium und das Rubidium ist auch das Cäsium ein silberweißes Metall; aber es ist noch viel weicher als diese, fast wie Wachs, und oxydiert sich an der Luft augenblicklich zu ähnlichen Produkten, wie Rubidium und Kalium.

Das Oxyd  $\text{Cs}_2\text{O}$  reagiert mit Wasser äußerst heftig unter Zischen und Erglühen. Auch auf absoluten Alkohol wirkt das Oxyd so heftig, daß dieser sich dabei entzünden kann. In feuchtem Kohlendioxyd entsteht sofort unter Feuererscheinung das Carbonat.

Cäsiumhydroxyd ist die stärkste bisher bekannte Base, zerfließt an feuchter Luft sogleich, erhitzt sich mit Wasser sehr stark und löst sich auch in Alkohol äußerst leicht.

Wie der Vergleich mit den anderen Alkalimetallen lehrt, nimmt in der Reihe Li, Na, K, Rb, Cs mit steigendem Atomgewicht das Atomvolumen (s. die Kurvenzeichnung im allgemeinen Abschnitt über Metalle) und damit die Reaktionsfähigkeit des Metalles sowie die Basizität der Hydroxyde zu. Auch das spezifische Gewicht wächst mit dem Atomgewicht, während der Schmelzpunkt abnimmt:

	Li	Na	K	Rb	Cs
Dichte . . . . .	0,53	0,97	0,86	1,53	1,87 flüssig, 2,4 fest,
Schmelzpunkt . . .	$186^\circ$	$97^\circ$	$62,5^\circ$	$38,5^\circ$	$26,5^\circ$



Mit dem Atomgewicht der Alkalimetalle nimmt auch ihre Fähigkeit zu, Polyhalogenide zu bilden. So ist das Cäsium ganz besonders befähigt, fast alle Kombinationen mit drei Halogenatomen zu bilden, wie  $\text{CsClBr}_2$ ,  $\text{CsCl}_2\text{Br}$ ,  $\text{CsCl}_2\text{J}$ ,  $\text{CsClBrJ}$ , die sich mit  $\text{CsJ}_3$  an das  $\text{KJ}_3$  (Jodjodkalium) anschließen. Wells und Wheeler, die diese Verbindungen genauer untersucht haben, konnten auch höhere Halogenide darstellen, wie  $\text{CsCl}_2\text{J}_3$ ,  $\text{CsJ}_5$ ,  $\text{CsJ}_7$ ,  $\text{CsJ}_9$ , nach denen man aber ebensowenig wie nach den vorausgehenden auf eine höhere Wertigkeit der Alkaliatome schließen darf. Diese sind stets einwertig und der Zusammenhalt der komplizierteren Moleküle beruht auf der Neigung der Halogenatome zur Bildung größerer Komplexe (s. bei  $\text{KCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$  unter Kaliumjodid). Nach F. Ephraim liegt der maßgebende Faktor in der Betätigung von Nebenvalenzen der Halogenatome, die durch die räumliche Größe der Alkaliatome, durch ihr Atomvolumen begünstigt ist. Dementsprechend sind auch Alkaloide mit sehr großen Molekülen, wie z. B. Chinin, besonders befähigt, solche Polyhalogenide zu bilden.

### Lithium, Li,

Atomgewicht 6,94 ( $O = 16$ ), Wertigkeit 1,

vom Schmelzpunkt  $186^\circ$  und dem spezifischen Gewicht 0,534 bei  $20^\circ$ ,

findet sich in vielen Silikaten (daher der Name von *λίθος* Stein, Fels) als Begleiter von Natrium, aber meist nur in Spuren. Größere Mengen Lithium enthalten der Spodumen,  $(\text{SiO}_3)_2\text{Al}(\text{Li}, \text{Na})$ , mit ungefähr 4 Proz. Li, der Lepidolith oder Lithionglimmer,  $(\text{SiO}_3)_3\text{Al}_2(\text{Li}, \text{K}, \text{Na})_2(\text{F}, \text{OH})_2$ , mit 1 bis 3 Proz. Li, der Triphylin,  $\text{PO}_4(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Li}$ , mit 3 bis 4 Proz. Li.

Kleinere Mengen Lithiumsalze kommen weitverbreitet in anderen Gesteinen vor, wie im Feldspat des Odenwaldes, in den Turmalinen, im Muschelkalk, im Frankendolomit, und so gelangt das Lithium in den Wald- und Ackerboden, wo es von manchen Pflanzen, wie Tabak, Zuckerrohr, Holunder, mit Vorliebe aufgenommen wird. Auch die meisten Mineralquellen enthalten deutlich nachweisbare Mengen Lithiumsalze. Die Friedrichsquelle in Baden-Baden enthält 9,6 mg Li in 1 Liter, so daß monatlich 100 kg Li von dieser Quelle gefördert werden. Die Redrouthquelle in Cornwall soll in einem Tage 400 kg Chlorlithium liefern.

Man führt die bei Gichterkrankungen günstige Wirkung lithiumhaltiger Mineralwässer auf die Lösung der in den Gelenken abgeschiedenen Harnsäure durch das im Blut aus den Lithiumsalzen entstandene Lithiumbicarbonat zurück, und verabreicht auch größere Mengen von Lithiumpräparaten, insbesondere von Lithiumcarbonat, aus diesem Grunde.

Zur Trennung des Lithiums von den stets begleitenden anderen Alkalien dient die Löslichkeit des Chlorids in Alkohol, die auffallend geringe Löslichkeit des Carbonats in Wasser und die Unlöslichkeit des Phosphats. Zur Erkennung dient die rote Farbe, die Lithiumsalze der Flamme eines Spiritus- oder Gasbrenners erteilen. Löst man z. B. Lithiumchlorid in Alkohol und brennt diesen in offener Schale ab, so leuchtet die Flamme mit prachtvoll rotem Licht. Mit Hilfe des Spektralapparates kann man an der roten Lithiumlinie noch Spuren dieses Elements mit Sicherheit nachweisen, hat aber dabei zu beachten, daß Lithium in den meisten Gläsern enthalten ist. Aus diesem Umstande



erklärt sich der Irrtum Ramsays, der glaubte, mit Hilfe der Radiumemanation Kupfer in Lithium verwandelt zu haben.

Zur Darstellung des Metalles elektrolysiert man am besten nach der Vorschrift von Ruff ein Gemenge von Lithiumbromid mit 15 Proz. Lithiumchlorid bei 10 Volt mit 100 Amp. in einem außen gekühlten kupfernen Elektrolysiergefäß nach Muthmann mit einer Anode aus Retortengraphit und zwei 4 mm dicken Eisendrähten als Kathoden.

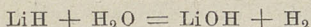
Nach Kahlenberg kann man auch aus der Lösung von Lithiumchlorid in Pyridin das Metall elektrolytisch gewinnen.

Lithium ist ein silberweißes Metall, härter als Natrium und Kalium, zähe wie Blei, so daß es leicht zu Draht ausgezogen werden kann. Das spezifische Gewicht (0,534 bei 20°) ist so gering, daß das Metall selbst auf Petroläther schwimmt. Es verbrennt in Sauerstoff oder Luft bei 200° mit blendend weißer Flamme zu  $\text{Li}_2\text{O}$ , dem nur geringe Mengen eines Peroxyds beigemischt sind. In feuchter Luft oxydiert sich das Lithium langsamer als Natrium oder Kalium, mit Wasser wird, ähnlich wie bei diesen, aber weit weniger heftig, Wasserstoff entwickelt und Lithiumhydroxyd gebildet. Entsprechend seinem geringen Atomvolumen ist die Elektroaffinität und damit die Reaktionsfähigkeit des Lithiums viel geringer als die der anderen Alkalien.

Dagegen zeigt das Lithium eine auffallende Affinität zum Wasserstoff und zum Stickstoff, es nähert sich in seinem Verhalten vielfach dem Magnesium aus der Gruppe der Erdalkalimetalle.

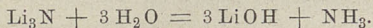
Lithiumhydrid,  $\text{LiH}$ , erhält man am besten aus dem Metall und Wasserstoff in einem Schiffchen aus reinem Eisenblech, das in einer mit Nickelblech ausgekleideten Porzellanröhre erhitzt wird. Bei 700° vereinigt sich das Lithium sehr energisch mit dem Wasserstoff zum glasig durchsichtigen Hydrid (Dafert und Miklauz).

Von diesem Hydrid liefern 7,94 g nach der Gleichung:



22,4 Liter Wasserstoff von 0° und 760 mm Druck, d. h. so viel, wie 46 g Na oder 78,2 g Kalium mit Wasser geben können.

Lithiumnitrid,  $\text{Li}_3\text{N}$ , bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur binnen mehrerer Stunden aus dem Metall und trockenem Stickstoff. Bei 450° erfolgt die Vereinigung unter Erglühen. Das Produkt zeigt grünlichen Metallglanz mit rubinroter Durchsicht, verbrennt beim Reiben unter Funkenprühen und liefert mit Wasser Lithiumhydroxyd und Ammoniak:



Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom geht das Nitrid in das Hydrid  $\text{LiH}$  und Ammoniak über, während umgekehrt das Hydrid im Stickstoffstrom bei höherer Temperatur das Nitrid ergibt. Zwischendurch entstehen Lithiumamid,  $\text{LiNH}_2$ , und Lithiumimid,  $\text{Li}_2\text{NH}$  (Ruff).

Wie die anderen Alkalimetalle und wie auch das Calcium löst sich Lithium in flüssigem Ammoniak zu einer tiefblauen Lösung, die einen Metallammoniak,  $\text{LiNH}_3$  oder  $\text{Li}(\text{NH}_3)_3$ , enthält. Bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen auf 60°, zerfällt Lithiumammoniak in Wasserstoff und Lithiumamid, das in glänzenden durchsichtigen Kristallen sich abscheidet.

Lithiumoxyd,  $\text{Li}_2\text{O}$ , entsteht außer beim Verbrennen des Metalles an der Luft auch beim Erhitzen des Hydroxyds  $\text{LiOH}$  in trockenem Wasserstoff



auf 780°, desgleichen aus dem Lithiumcarbonat, sowie aus Lithiumnitrat in einem kupfernen Tiegel bei Rotglut.

Dieses erdig weiße Oxyd greift zum Unterschied von den anderen Alkalioxyden Platin auch bei hohen Temperaturen nicht an, löst sich langsam in Wasser unter mäßiger Wärmeentwicklung zum Hydroxyd. Das Hydroxyd stellt man aber bequemer aus der Lösung des Sulfats mittels Barytwasser dar, und man erhält beim Eindampfen das Hydrat  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , aus dem bei 450° das geschmolzene Hydroxyd  $\text{LiOH}$  hervorgeht.

Das Lithiumhydroxyd löst sich bei + 30° zu 13 g auf 100 g Wasser zu einer stark alkalischen Flüssigkeit, deren elektrolytische Dissoziation nach  $\text{LiOH} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{OH}'$  etwa ebenso groß ist wie die äquivalenter Natron- oder Kalilösungen. Die Neutralisationswärme beim Vermischen verdünnter Lithionlösungen mit verdünnter Salzsäure ist dementsprechend zu 13,85 Cal. gefunden worden, woraus hervorgeht, daß diese Reaktion im wesentlichen nur in der Vereinigung von  $\text{H}^+$ - und  $\text{OH}'$ -Ionen zu Wasser besteht.

Lithiumcarbonat,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , Lithium carbonicum der Pharmakopöe, wird am besten durch Fällen von Lithiumchloridlösungen mit Ammoniumcarbonat in der Wärme dargestellt und eignet sich wegen seiner Schwerlöslichkeit besonders gut zur Gewinnung reiner Lithionpräparate. Die Löslichkeit in Wasser beträgt: bei 0° 1,54, 10° 1,41, 20° 1,33, 50° 1,18, 75° 0,87, 100° 0,73 g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  auf 100 g  $\text{H}_2\text{O}$ , nimmt also zum Unterschied von den meisten anderen Salzen und Stoffen mit steigender Temperatur ab.

Hierbei ist zu bemerken, daß die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur dem Prinzip vom kleinsten Zwange folgt, indem mit steigender Temperatur das Gleichgewicht eines Systems sich nach der Seite des Umsatzes hin verschiebt, die einen Wärmeverbrauch erfordert, und mit fallender Temperatur umgekehrt nach der Seite der Wärmeentwicklung hin sich verändert. Verbraucht nun ein Salz oder irgendein anderer löslicher Stoff bei der Auflösung Wärme, d. h. kühlt sich die Lösung beim Auflösen ab, was meistens der Fall ist, so nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur zu; wenn aber wie beim Lithiumcarbonat die Auflösung unter Wärmeentwicklung vor sich geht, dann wird durch Wärmezufuhr die Löslichkeit vermindert, weil die Ausscheidung des gelösten Stoffes in diesem Falle Wärme verbraucht und dadurch der angetane Zwang, nämlich die Wärmezufuhr, kompensiert wird.

Ähnlich wie Soda oder Pottasche ist auch das Lithiumcarbonat in wässriger Lösung teilweise hydrolysiert zu  $\text{LiHCO}_3 + \text{LiOH}$ , und zwar in bei 18° gesättigter Lösung zu annähernd 5 Proz. In kohlensäurehaltigem Wasser ist das Lithiumcarbonat infolge der Bildung von Bicarbonat bedeutend leichter löslich als in reinem Wasser, ein Verhalten, durch das das Lithium an die Seite der alkalischen Erdmetalle gerückt wird.

Noch auffallender nähert sich das Lithium diesen Elementen im Lithiumphosphat,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , das sich bei 18° in 2540 Tln. Wasser und in 3920 Tln. verdünntem Ammoniakwasser löst, mithin so schwer löslich ist, daß in dieser Form das Lithium quantitativ bestimmt werden kann.

Lithiumnitrat ist an der Luft zerfließlich und sowohl in Wasser als auch in Alkoholen, zumal in Methylalkohol, sehr leicht löslich.



Lithiumchlorid,  $\text{LiCl}$ , vom Schmelzp.  $613^{\circ}$ , schmeckt ähnlich wie Kochsalz und ist physiologisch nahezu ganz unschädlich. Schon bei  $20^{\circ}$  lösen sich 81 g  $\text{LiCl}$  auf 100 g Wasser; auch Alkohole sowie Gemische von diesen mit Äther, Aceton, Eisessig, Phenol, Pyridin, lösen Chlorlithium leicht auf. Viele Chloride von Schwermetallen verbinden sich mit Chlorlithium zu Doppelsalzen, wie  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{LiCl}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot \text{LiCl}$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot \text{LiCl}$  usw. Trockenes Chlorlithium absorbiert auch Ammoniakgas, ähnlich wie dies das Chlorkalcium tut, zu verschiedenen Amminen, wie  $\text{LiCl} \cdot \text{NH}_3$ ,  $\text{LiCl} \cdot (\text{NH}_3)_2$  usw.

Lithiumsulfat,  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ , kristallisiert in monoklinen Tafeln und ist in Wasser leicht löslich, bei  $20^{\circ}$  34,5 Tle., bei  $100^{\circ}$  29,5 Tle. auf 100 Tle. Wasser.

Harnsaures Lithium,  $\text{LiC}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3$ , löst sich in 368 Tln. Wasser von  $20^{\circ}$ , in 116 Tln. Wasser von  $39^{\circ}$  und in 39 Tln. kochendem Wasser, ist demnach in Wasser nur mäßig löslich, aber doch viel löslicher als die anderen Alkalisalze der Harnsäure, weshalb man annimmt, daß durch Verabreichung von Lithionpräparaten gichtische Harnsäurekonkretionen im Organismus aufgelöst werden.

## II. Gruppe:

### Erdalkalimetalle: Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum.

Diese Elemente gehören wie die der Alkalien zu den Leichtmetallen, indem das spezifische Gewicht in dieser Reihe von 1,6 nur bis 3,8 ansteigt. Sie sind in allen Verbindungen zweiwertig, d. h. ein Metallatom ersetzt zwei Wasserstoffatome, sowohl im Wasser als auch in Säuren. Die Oxyde sind weiße, erdige, kaum oder schwer schmelzbare Pulver, die in Verbindung mit Wasser Basen bilden, deren Stärke mit dem Atomgewicht des Metalles ansteigt und im Baryumhydroxyd fast den Alkalihydroxyden gleichkommt. Mit der Basizität nimmt auch die Löslichkeit der Hydroxyde in Wasser zu, erreicht aber auch im Baryumhydroxyd nur einen mäßigen Betrag. Außer den Halogeniden und den Nitraten sind die Salze der Erdalkalien, zumal die Phosphate und Carbonate, schwer löslich. Calcium-, Strontium- und Baryumchlorid färben die Bunsenflamme charakteristisch und geben schon bei dieser verhältnismäßig niederen Temperatur ausgeprägte Linienspektren.

#### Magnesium,

Zeichen **Mg**, Atomgewicht 24,32 ( $\text{O} = 16$ ), Wertigkeit 2,

Schmelzpunkt  $633^{\circ}$ , Siedepunkt gegen  $1100^{\circ}$ , spezifisches Gewicht 1,75, spezifische Wärme bei  $0^{\circ} = 0,2456$ , bei  $50^{\circ} = 0,2519$ .

**Vorkommen.** Das Magnesium beteiligt sich am Aufbau der Erdoberfläche mit 2,5 Proz. in Form verschiedener Verbindungen. Als Silikate sind zu nennen der Olivin,  $\text{SiO}_4\text{Mg}_2$ , der Enstatit,  $\text{SiO}_3\text{Mg}$ , die aus



Olivin durch Zersetzung entstandenen wasserhaltigen Silikate Serpentin,  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Talk,  $\text{Mg}_3\text{H}_2(\text{SiO}_3)_4$ , Meerschaum,  $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , und Asbest, der wegen seiner Unverbrennlichkeit (daher der Name) als Asbestpappe, Asbestschnur, sowie für hitzebeständige Dichtungen an Maschinenteilen und für Asbestfilter bei stark sauren Lösungen vielfache Verwendung findet.

Auch im Biotitglimmer, in der Hornblende und vielen anderen Silikaten ist Magnesiumoxyd enthalten. Magnesiumcarbonat kommt als Magnesit besonders in Euböa, und mit Calciumcarbonat isomorph gemischt, als Dolomit in ausgedehnten Gebirgszügen, namentlich der südlichen Alpen, vor.

Große Mengen von löslichen Magnesiumsalzen finden sich im Meerwasser und in den daraus hervorgegangenen Salzlagern, zumal in den oberen Schichten mit den Kaliummineralien, so z. B. der Carnallit,  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , der Kainit,  $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , der Schönit,  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , der Langbeinit,  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$ , der Astrakanit,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , der Polyhalit,  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  usw. In mächtigen Schichten findet sich in den Staßfurter Lagern der Kieserit,  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wie denn für die deutsche Kalisalzindustrie die Magnesiumsalze durch ihr massenhaftes Vorkommen und ihre beschränkte Verwendbarkeit einen sehr störenden Ballast bilden. Insbesondere das Magnesiumchlorid tritt in den Carnallitmutterlaugen nach der Abscheidung von Kaliumchlorid in größter Menge auf und wird zur Beseitigung in große flache Teiche abgelassen, in deren Umgebung der Pflanzenwuchs abstirbt.

**Darstellung des Metalles.** Magnesiumoxyd ist durch Kohle auch bei den höchsten Temperaturen nicht reduzierbar; wohl aber kann man aus geschmolzenem Magnesiumchlorid, besonders in Gegenwart von Alkalichloriden und von Flußspat als Flußmittel, durch Natrium metallisches Magnesium in Form kleiner Kügelchen abscheiden. Davy hat aus schwach befeuchtem Magnesiumsulfat mit Quecksilber als Kathode das Magnesiumamalgam elektrolytisch dargestellt, und nach neueren Angaben kann man Magnesiumammoniumsulfatlösungen bei 70 bis 100° unter Gewinnung von großen Magnesiumanhäufungen elektrolysieren.

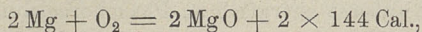
Gegenwärtig stellt man größere Mengen Magnesium nach einem in seinen Einzelheiten nicht näher bekannten Verfahren elektrolytisch dar aus geschmolzenem Magnesium-Kaliumchlorid unter Zusatz von Fluorcalcium in eisernen Schmelztiegeln, die als Kathoden dienen, während die Anode aus Kohle besteht.

**Eigenschaften.** Magnesium ist ein silberweißes hämmerbares Metall, das an trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist und auch von Wasser nur langsam angegriffen wird. Als Leichtmetall finden Legierungen von etwa 90 Proz. Magnesium mit 10 Proz. Aluminium und als Magnalium solche mit überwiegendem Aluminium-



gehalt Verwendung als Stahlersatz bei Konstruktionen, die niederes spezifisches Gewicht erfordern, wie z. B. die Luftschiffe.

Erhitzt man das Metall an der Luft auf etwa  $800^{\circ}$ , so verbrennt es mit glänzend bläulichweißer Flamme:



wobei die außerordentlich hohe Wärmeentwicklung größtenteils in Lichtstrahlen umgesetzt wird, weil das gebildete Magnesiumoxyd nicht schmilzt und nicht verdampft und somit als fester Körper von geringer spezifischer Wärme äußerst hoch erhitzt wird.

Nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz ist die totale Energie der von einem schwarzen Körper (wie z. B. Kohle) ausgesandten Strahlung proportional der vierten Potenz der absoluten Temperatur. Nun strahlt zwar Magnesiumoxyd als weißer Körper weniger stark als Kohle, aber annähernd gilt doch auch hier dieses Gesetz und man begreift, warum brennendes Magnesium in viel höherem als der Wärmeentwicklung einfach proportionalem Verhältnis mehr Licht aussendet als andere brennende Stoffe mit geringerer Verbrennungswärme.

Nach Bunsen und Roscoe gibt ein Magnesiumdraht von 0,297 mm Durchmesser beim Verbrennen an der Luft ebenso viel Licht wie 74 Stearin-kerzen, von denen 10 Stück 1 kg wiegen. Während einer Minute wird von diesem Draht 0,120 g abgebrannt; um diese 74 Kerzen starke Lichtentwicklung 10 Stunden lang zu erhalten, braucht man 10 kg Stearin, aber nur 72,2 g Magnesium.

Bläst man durch ein Glasrohr 0,2 g Magnesiumfeile in eine Bunsen-flamme, so tritt eine so jähe grelle Lichtentwicklung auf, daß das Auge für mehrere Sekunden geblendet ist. Ein Gemisch von 1 Tl. Magnesiumfeile mit 2 Tln. Kaliumchlorat (auf einem Holzteller mit Holzspan zu mischen) verpufft beim Entzünden und verbreitet dabei so viel Licht, daß bei 0,1 g Magnesium dieses Licht auf mehrere Kilometer weit in dunkler Nacht wahr-zunehmen ist. Besonders wichtig ist der Reichtum des Magnesiumlichtes an den stärker brechbaren photographisch wirksamen Strahlen des Spektrums.

Im Sonnenlicht erzeugt brennendes Magnesium einen tiefen Schatten, weil das Tageslicht an Intensität hinter dem Magnesiumlicht zurücksteht. Eine aus brennenden Magnesiumdrähten gebildete Scheibe, welche, von einem Punkte des Meeresniveaus gesehen, die scheinbare Größe der Sonne zeigt, übt auf diesen Punkt dieselbe photochemische Wirkung aus, wie die bei völlig wolkenlosem Himmel  $9^{\circ} 35'$  über dem Horizont stehende Sonne.

Wegen dieser Lichtentwicklung dient Magnesium in der Feuerwerkerei zu Magnesiumfackeln, Leuchtkugeln, Raketen und in der Photographie zu Blitzlichtpulvern.

Außer dem schon erwähnten Gemisch von Kaliumchlorat (2 Tle.) mit Magnesiumfeile (1 Tl.) eignet sich insbesondere für etwas längere Belichtungs-dauer eine Mischung aus gleichen Teilen Infusorienerde (Kieselgur) und Magnesiumpulver, die ziemlich ruhig mit hellstem Licht und nur geringer Rauchbildung abbrennt, wobei das Magnesium die Kieselerde zunächst zu freiem Silicium reduziert, das aber dann an der Luft wieder verbrennt; als Asche hinterbleibt Magnesiumsilikat.

Bei höherer Temperatur wirkt das Magnesium fast auf alle Oxyde reduzierend und dient deshalb vielfach zur Herstellung von amorphem Silicium, Bor, Titan usw., wie schon bei den betreffenden Elementen

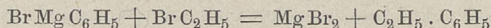


angegeben worden ist. Auch ein Gemisch von Magnesiumpulver mit Kohlensäureschnee brennt, mit brennendem Magnesiumband gezündet, mit hellster Lichtentwicklung unter Ausscheidung von schwarzer Kohle. Knochenasche (Calciumphosphat) wird beim Erhitzen mit Magnesiumpulver äußerst energisch zu Phosphorcalcium reduziert, das danach mit Wasser Phosphorwasserstoff entwickelt.

Obwohl Magnesium bei höherer Temperatur den Wasserdampf infolge seiner weit überlegenen Bildungswärme auf das lebhafteste reduziert:  $\text{Mg} + \text{H}_2\text{O} = \text{MgO} + \text{H}_2 + 86 \text{ Cal.}$ , greift flüssiges Wasser das Magnesium nur langsam an, wahrscheinlich deshalb, weil eine Haut von schwer löslichem Magnesiumoxyd sich auf dem Metall absetzt und dieses hierdurch vor dem Zutritt des Wassers einigermaßen geschützt wird. In Säuren löst sich das Magnesiumoxyd auf, und deshalb entwickelt Magnesium mit verdünnten Säuren sehr lebhaft Wasserstoff. Gibt man zu Magnesiummetall und Wasser einige Tropfen Palladiumchlorürlösung, so entzündet sich bisweilen der lebhaft entwickelte Wasserstoff an der Luft durch die Kontaktwirkung der emporgewirbelten Palladiumteilchen.

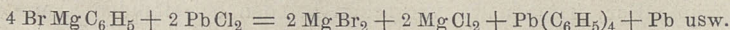
Von großer Wichtigkeit ist die Aktivierung von Magnesiumspänen mittels Jod, die man am einfachsten so ausführt, daß man die Späne mit  $\frac{1}{20}$  ihres Gewichts Jod gemischt in einem Rundkolben über einer rußenden Bunsenflamme unter Umschwenken so lange erwärmt, bis das Jod verdampft ist und die Späne mit einer braunen Schicht überzogen sind. Dieses aktivierte Magnesium zersetzt nicht nur Wasser und die einfacheren Alkohole lebhaft, sondern vermag auch mit vielen organischen Sauerstoffverbindungen, insbesondere aber mit Halogenalkylen in Gegenwart von Äther sich in glatter Weise zu Oxy- oder Halogeno-Magnesiumalkylen umzusetzen.

Z. B. liefert aktiviertes Magnesium unter völlig trockenem Äther mit Bromäthan,  $\text{BrC}_2\text{H}_5$ , die Verbindung  $\text{BrMgC}_2\text{H}_5$  oder mit Brombenzol das analoge Produkt  $\text{BrMgC}_6\text{H}_5$ . Diese zerfallen mit Wasser in basisches Magnesiumbromid und den Kohlenwasserstoff, setzen sich aber mit weiteren Halogenalkylen neuerdings um, z. B. nach:



zu Magnesiumbromid und Äthylbenzol, so daß man in fast unbegrenzter Variationsmöglichkeit verschiedene organische Gruppen aneinander binden kann.

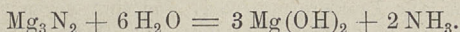
Diese nach dem Entdecker Grignard benannte Reaktion ist für die synthetische organische Chemie von allergrößter Bedeutung geworden, sie hat aber auch für die anorganische Chemie großes Interesse erlangt, weil man aus den Halogenmagnesiumalkylen durch Einwirkung von anorganischen Chloriden oder Bromiden die Alkylgruppen an Silicium oder an viele Metalle binden kann und so auf das glatteste die Zwischenglieder der anorganischen und organischen Chemie erhält. Nach dem Vorgang von Pfeiffer haben in neuester Zeit namentlich v. Braun, G. Grüttner sowie E. Krause eine große Zahl interessanter Metallalkyle dargestellt. Als einfacheres Beispiel sei hier erwähnt: Bleitetraphenyl nach





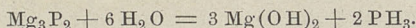
Als besondere Fähigkeit des Magnesiums ist die glatte Bindung von gasförmigem Stickstoff bei beginnender Rotglut hervorzuheben (s. auch bei Stickstoff).

Das Magnesiumnitrid,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ , ist ein grünlichgraues Pulver, das beim Erhitzen an der Luft, rascher im Sauerstoffstrom zu Oxyd und freiem Stickstoff verbrennt. Wasser sowie Säuren zersetzen sofort unter starker Wärmeentwicklung nach:



Methylalkohol liefert mit dem Nitrid Ammoniak und Trimethylamin,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ , Schwefelwasserstoff bei schwachem Glühen Magnesiumsulfid und Schwefelammonium, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd bilden neben Magnesiumoxyd und Stickstoff auch Cyangas.

Magnesiumphosphid,  $\text{Mg}_3\text{P}_2$ , bildet sich beim Erhitzen von Magnesiumpulver mit rotem Phosphor sowie aus Phosphaten und Magnesium bei höherer Temperatur. Es bildet kleine dunkelgrüngraue Kristalle, die mit Wasser in ganz analoger Reaktion wie das Nitrid sich umsetzen:



Magnesiumarsenid,  $\text{Mg}_3\text{As}_2$ , aus Magnesiumpulver und Arsen beim Glühen im Wasserstoffstrom oder aus überschüssigem Magnesiumpulver und Arsenik unter heftigster Verbrennung entstanden, ist eine bräunliche Masse von metallischem Glanz, welche durch Wasser und verdünnte Säuren unter Entwicklung von Arsenwasserstoff zersetzt wird.

Über Magnesiumsilicid s. bei Siliciumwasserstoff.

Magnesiumoxyd,  $\text{MgO}$ , Bittererde, Talkerde, auch *Magnesia usta* genannt, findet sich in der Natur als Periklas in farblosen bis dunkelgrünen Oktaedern. In isomorpher Mischung mit Kobaltoxydul erscheint es rosenrot gefärbt, mit Nickeloxydul grün, mit Manganoxydul blaßrosa. Man erhält diese künstlich gefärbten Periklaskristalle nach K. A. Hofmann am besten aus Schmelzen von Magnesiumchlorid mit den betreffenden Oxyden unter beschränktem Luftzutritt, wodurch das Chlorid allmählich in Oxyd übergeht. Hedvall erhitzte zu demselben Zweck Magnesiumoxydgemische mit Chlorkalium als Kristallisationsmittel. In Staßfurt wird Magnesiumchlorid auf Magnesiumoxyd und Salzsäure oder Chlor verarbeitet. Meist geht man zur Darstellung des Magnesiumoxyds vom natürlich vorkommenden Magnesiumcarbonat, dem Magnesit, aus, der schon unterhalb Rotglut zerfällt nach:  $\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$ .

Das Magnesiumoxyd ist ein weißes, sehr lockeres und deshalb leichtes Pulver, das bei anhaltendem starken Erhitzen an Dichte zunimmt: nach Weißglut bis zu 3,58 spez. Gew. Es ist äußerst schwer schmelzbar, geht aber im elektrischen Ofen allmählich flüchtig und scheidet sich in kristalliner Form ab. Wegen seiner Beständigkeit gegen hohe Temperaturen dient das Magnesiumoxyd zur Herstellung von Glühstiften der Nernstlampen sowie von Magnesiategeln und von feuerfesten Magnesitsteinen. Solche, mit 90 Proz.  $\text{MgO}$ , 5 Proz.  $\text{FeO}$ , 5 Proz. Kalk, Tonerde und Kieselsäure, sintern oberhalb  $1400^\circ$  zu



festen Stücken, die bis 2000° ungeschmolzen bleiben und zur Ausfütterung von elektrischen Öfen sowie auch zu Schmelzen in der Eisenindustrie dienen.

Gepreßte, bei hohen Temperaturen gebrannte Stäbchen und Rinnen aus Magnesiumoxyd hat E. Wedekind in die Laboratoriumspraxis an Stelle von Platindrähten und von Platinblech eingeführt. Diese sehr billigen Ersatzmittel für das teure Platin färben die Bunsenflamme nicht und zeigen die reine Färbung des darauf verdampften Salzes. Sie lassen sich leicht ausglühen, vertragen jähe Temperaturwechsel und sind gegen viele Reagenzien hinreichend beständig, so daß man Chromat- bzw. Manganatschmelzen darauf vornehmen kann.

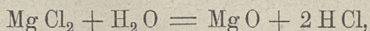
Das Magnesiumoxyd ist im Vergleich mit den Alkalien eine schwächere Base und wird deshalb aus löslichen Magnesiumsalzen durch Alkalilaugen als wasserhaltiges, voluminöses weißes Hydroxyd gefällt.

Pulverförmiges Magnesiumoxyd geht mit Wasser langsam in das Hydroxyd  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  über, das aus Magnesiumsalzen durch Alkalilaugen als voluminöser weißer Niederschlag gefällt wird und bei 100° getrocknet der Zusammensetzung  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  entspricht.

In Wasser löst sich das Magnesiumhydroxyd nur sehr wenig auf, ungefähr  $1,5 \cdot 10^{-4}$  Mol bei 18° auf 1 Liter, also ungefähr 0,00087 g auf 100 g Wasser; dennoch reagiert die Lösung deutlich alkalisch, weil die Empfindlichkeit unserer besten Indikatoren noch 17 g Hydroxydion auf 10 Millionen Liter Wasser nachweisen läßt. In Gegenwart von Salzen, namentlich Ammoniumsalzen, ist die Löslichkeit viel bedeutender. Ungeachtet der Schwerlöslichkeit neutralisiert Magnesiumhydroxyd auch die stärksten Säuren vollkommen und eignet sich deshalb als Gegenmittel bei Vergiftungen mit Salzsäure, Schwefelsäure u. dgl., zumal da ein Überschuß des Magnesiumhydroxyds die Magenschleimhaut nicht erheblich angreift.

Das Magnesiumchlorid,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , kristallisiert aus den Carnallitmutterlaugen beim Eindampfen in zerfließlichen, äußerst leicht löslichen säulenförmigen Kristallen von scharfem und bitterem Geschmack. Wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften wird dieses Salz, mit Eis gemengt, als Kältemittel gebraucht, auch werden in den Baumwollspinnereien jährlich gegen 20 000 t verwendet, um die Baumwollfaser feucht und damit geschmeidig zu erhalten. Obwohl die Lösung neutral reagiert, vermag sie doch Chlorate und Nitrate in ähnlicher Weise zu aktivieren wie eine Säure, so daß man mit Kaliumchlorat und Magnesiumchloridlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur aus Jodkalium Jod abscheiden und beim Kochen Anilinsalz zu Anilinschwarz oxydieren kann; desgleichen läßt sich mit dieser Mischung Anthracen zu Anthrachinon und seinen Chloriden oxydieren (K. A. Hofmann).

Erhitzt man das Magnesiumchlorid mit seinem Kristallwasser schnell bis über 150°, so tritt teilweise Hydrolyse ein:



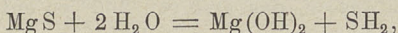
die sich durch überhitzten Wasserdampf bei 300 bis 400° vervoll-



ständigen läßt. Durch den Luftsauerstoff kann man bei beginnender Glut Chlor austreiben nach:  $2 \text{MgCl}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{MgO} + 2 \text{Cl}_2$ . Nach beiden Verfahren werden gelegentlich Chlorwasserstoff und freies Chlor dargestellt.

Trägt man stark geglühte Magnesia in konzentrierte Magnesiumchloridlösung ein, so erstarrt die anfangs plastische Mischung nach einigen Stunden zu einer sehr harten, glänzend weißen polierbaren Masse von Magnesiumoxychlorid, das ungefähr die Zusammensetzung  $\text{MgCl}_2 \cdot 5 \text{MgO} + \text{Wasser}$  besitzt. Dieser Sorel- oder Magnesiaement dient im Gemenge mit Sägespänen oder Korkabfällen als Xylolith zum Belag von Fußböden, Laboratoriumstischen usw. Mit Baumwollfasern oder Holzschliff gemischt, lassen sich schön glänzende Kunstgegenstände, auch Knöpfe, Billardkugeln aus diesem Elfenbeinersatz darstellen. Allerdings ist der Magnesiaement gegen Wasser auf die Dauer nicht beständig, doch ist zu wünschen, daß dieses Material in großen Mengen Absatz findet, damit die Kalisalzindustrie von dem massenhaften Magnesiumchlorid befreit wird.

Aus Schwefelcalcium treibt Magnesiumchloridlösung in der Hitze den Schwefelwasserstoff teilweise aus (Schaffner und Helbig), weil das entstandene Magnesiumsulfid durch heißes Wasser hydrolysiert wird:



so daß man hiernach die Rückstände des Leblanc-Sodaprozesses auf Schwefelwasserstoff verarbeiten kann.

Wasserfreies Magnesiumchlorid kann man aus dem Hydrat durch längeres Erhitzen auf 150 bis 160° und schließliches Schmelzen ziemlich rein erhalten, besser nach Zusatz von Salmiak, der in der Hitze infolge seiner Dissoziation in Ammoniak und Chlorwasserstoff die Hydrolyse des Magnesiumchlorids verhindert. Dieses Salz,  $\text{MgCl}_2$ , schmilzt bei 708° zu einer wasserhellen, leicht beweglichen Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht und mit Wasserdämpfen kristallisiertes Magnesiumoxyd abscheidet.

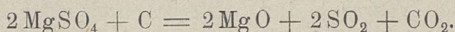
Nach K. A. Hofmann ist das geschmolzene Magnesiumchlorid für viele Oxyde ein vorzügliches Lösungs- und Kristallisationsmittel. So erhält man schöne Kristalle von Cuprit,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , Magnesiaferrit,  $(\text{FeO})_2\text{Mg}$ , Magnetit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Magnesiumuranat,  $\text{U}_2\text{O}_9\text{Mg}_3$ . Auch Metalle wie Platin und Gold liefern in dieser Schmelze schön ausgebildete hexagonale bzw. reguläre Kristalle. Cerdioxyd kristallisiert daraus in diamantartigen Oktaedern, andere seltene Erden liefern kristallisierte Oxychloride, wie  $\text{ErOCl}$ ,  $\text{PrOCl}$ ,  $\text{NdOCl}$ ,  $\text{SmOCl}$ . Können die Flammengase teilweise zutreten, so wirkt die bei hoher Temperatur hydrolytisch abgespaltene Salzsäure verflüchtigend auf die Oxyde von Co, Ni, Fe, Mn, Be, V, Zn, Cu, während das kristallisierende Magnesiumoxyd mit Kobaltoxyd roserote, mit Nickeloxyd grüne Mischkristalle bildet.

Mit Wasser erhitzt sich das wasserfreie Magnesiumchlorid sehr stark, indem es in das Hydrat  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  übergeht.

Magnesiumnitrat,  $\text{Mg(NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ , kristallisiert in rhombischen Säulen, die sich in Wasser außerordentlich leicht auflösen und beim Erhitzen teilweise zu Oxyd und Salpetersäure hydrolysiert werden.



Magnesiumsulfat,  $\text{MgSO}_4$ , findet sich als Kieserit,  $\text{MgSO}_4 + 1 \text{H}_2\text{O}$ , in den Kalisalzlagern in großen Massen. In Wasser ist das Mineral erst nach längerem Kochen löslich, indem sich ein höheres Hydrat bildet. Kochsalz- oder Kaliumchloridlösungen greifen den Kieserit nicht merklich an, so daß die Trennung von den Kalisalzen keine Schwierigkeiten bietet. Nach Precht (1881) eignet sich der Kieserit zur Gewinnung von Magnesiumoxyd und Schwefeldioxyd, weil er beim Glühen mit Kohle leicht zerfällt nach:



Als Bittersalz,  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ , scheidet sich das Magnesiumsulfat aus wässerigen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur in großen wasserhellen rhombischen Kristallen ab, die sich in Wasser leicht lösen, bitter schmecken und als Abführmittel verwendet werden. In vielen Mineralquellen bildet das Bittersalz den wirksamen Bestandteil, so in Saidschütz, Püllna, Epsom, Kissingen.

Bei höherer Temperatur verliert dieses Salz schrittweise Wasser unter Bildung niedrigerer Hydrate, deren jedes bei gegebener Temperatur einen bestimmten Dampfdruck zeigt (s. das gegenteilige Verhalten bei dem amorphen wasserhaltigen Kieselsäuregel). Bei  $150^\circ$  verbleibt noch 1 Mol Kristallwasser, das erst von  $200^\circ$  an entweicht. Über die Doppelsalze von Magnesiumsulfat mit Kalium- und Natriumsulfat s. unter Vorkommen von Magnesium in der Natur.

Magnesiumcarbonat,  $\text{MgCO}_3$ , findet sich als Magnesit in größeren Mengen in Euböa, auf Lemnos sowie in den Alpen, z. B. Hall in Tirol, im Zillertal, in Kärnten, Steiermark.

Noch viel größer ist die Verbreitung und die geologische Bedeutung von Dolomit, der als ein isomorphes Gemisch von Calcium- und Magnesiumcarbonat aufzufassen ist.

Magnesit zerfällt schon bei  $200^\circ$  merklich in Magnesiumoxyd und Kohlendioxyd; bei schwacher Rotglut läßt sich daraus alle Kohlensäure austreiben, wovon man in der Kohlensäureindustrie sowie zur Gewinnung von Magnesia Gebrauch macht.

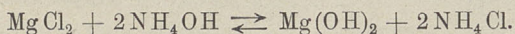
Basisches Magnesiumcarbonat, oder wohl richtiger ein Gemenge von Magnesiumcarbonat und Magnesiumhydroxyd, wird aus Magnesiumsalzlösungen durch Soda gefällt als weißes feines, sehr voluminöses Pulver, das in Form von Ziegeln als Magnesia alba in den Handel kommt. Die Zusammensetzung nähert sich meist der Formel  $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Die Magnesia alba dient als weißer Farbstoffträger sowie als Putzpulver, zumal als Zahnpulver, und als säurebindendes Mittel in der Medizin. Beim Sättigen unter Wasser mit Kohlendioxyd wird doppeltkohlensäure Magnesia,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ , gelöst, die allmählich das auch in der Natur vorkommende Hydrat  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  abscheidet.

Leitet man zu einem Gemisch von Magnesiumoxyd oder -carbonat und Chlorkaliumlösung Kohlendioxyd, so bildet sich das schwer lösliche



Kaliummagnesiumhydrocarbonat,  $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ , dessen Bedeutung für die Gewinnung von Kaliumcarbonat schon dort hervorgehoben worden ist.

Sekundäres und tertiäres Magnesiumphosphat begleiten in wechselnden Mengen den phosphorsauren Kalk, so auch in der Knochenasche und in den Phosphoriten. Für den Nachweis und die quantitative Fällung sowohl der Phosphorsäure als auch der löslichen Magnesiumverbindungen eignet sich das tertiäre Ammoniummagnesiumphosphat,  $\text{NH}_4 \cdot \text{MgPO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , das in verdünnt ammoniakalischem Wasser unlöslich ist. Damit durch die alkalische Reaktion der Ammoniaklösung nicht Magnesiumhydroxyd gefällt werden kann, setzt man Salmiak zu, der nach dem Massenwirkungsgesetz die Fällung zurückdrängt:



Als Magnesiamixtur dient zur Phosphorsäurebestimmung eine Lösung von 10 Tln. kristallisiertem Magnesiumchlorid, 15 Tln. Salmiak in 200 Tln. 4proz. Ammoniakwasser.

Beim Glühen geht der Niederschlag in das Pyrophosphat,  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , über, das gewogen wird.

Kristallisiertes Ammoniummagnesiumphosphat findet sich in rhombischen Kristallen als Struvit im Guano, bisweilen auch in strahligen Konkretionen in Harnsteinen.

**Calcium**, Zeichen **Ca**, Atomgewicht 40,07 ( $\text{O} = 16$ ), Wertigkeit 2,

Schmelzpunkt  $800^\circ$ , spezifisches Gewicht 1,52,

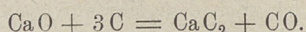
ist auf der Erdoberfläche zu 3,5 Proz. vertreten und bildet in Silikaten, wie Kalkfeldspat, Wollastonit, sowie als Sulfat, Gips und Anhydrit, und namentlich als Calciumcarbonat, Marmor, Kalkstein, Kreide einen so wesentlichen und bekannten Bestandteil der Erdkruste, daß auf Einzelbesprechungen verzichtet werden muß. Als Gerüst- und Gehäusematerial niederer und höherer Organismen, wie Globigerinen, Numuliten, Korallen, Muscheln usw., spielte der kohlensaure Kalk in den Meeren und Binnengewässern der Vorzeit eine äußerst bedeutungsvolle Rolle, nicht nur deshalb, weil er als zu Stein erhärtetes Produkt die Formen einer längst vergangenen Tier- und Pflanzenwelt über Millionen von Jahren hinaus aufbewahrte, sondern mehr noch, weil er von der Brandung des Meeres zu feinem Schlamm verteilt sich absetzte und so den wesentlichsten Teil der Sedimente bildete, die unter dem Einfluß von kohlensauern Wässern sich kristallinisch verfestigten. Unsere Kalksteinbrüche, unsere Kalkgebirge sind aus ursprünglich schlammigen Sedimenten hervorgegangen, sofern man von dem vergleichsweise unbedeutenden und hinsichtlich seiner Entstehung noch rätselhaften Urkalk im Gneis absieht. Die Verwendung des kohlensauen Kalkes als Baustein sowie nach dem Brennen und Löschen als Mörtel war schon den ältesten Kulturvölkern bekannt, und diese Stoffe ermöglichten dem Menschen die Begründung dauernder fester Wohnsitze, die Grundlage aller Kultur.



Noch vor dieser Zeit dienten die durch kohlsaures Wasser aus den Kalkfelsen herausgewaschenen Klüfte und Höhlen dem Urmenschen zur Wohnung, als Schutz gegen wilde Tiere und gegen die Kälte der eiszeitlichen Winter.

Die Darstellung des freien Metalles bietet wegen der außerordentlichen Beständigkeit des Oxyds  $\text{CaO}$  große Schwierigkeiten. Zwar wirkt die Kohle bei den mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens leicht erreich-

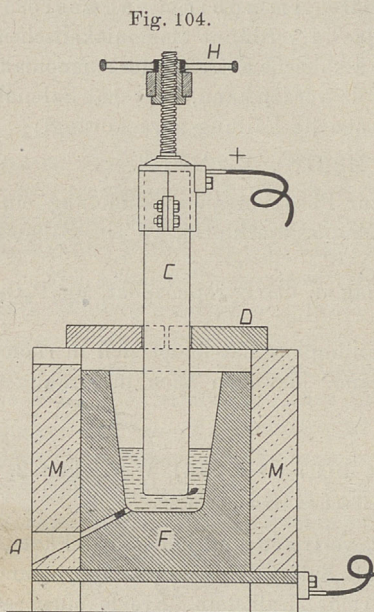
baren Temperaturen reduzierend, aber das frei werdende Metall verbindet sich sogleich mit dem Kohlenstoff zu Calciumcarbid:



Dieses Calciumcarbid hat Wöhler schon 1862 aus Kohle und einer Zinkcalciumlegierung erhalten und daraus mit Wasser auch ein brennbares Gas, „Klumegas“, dargestellt (s. bei Acetylen).

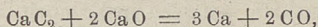
Durch Böhm (1891), Willson (1892), Borchers und Moissan ist die gegenwärtige Darstellung im elektrischen Widerstandsofen ausgearbeitet worden (Fig. 104).

$M$  ist die äußere Ummauerung des Ofens,  $F$  die als eine Elektrode dienende Kohleausfütterung,  $C$  die von  $H$  aus stellbare Gegenelektrode,  $D$  der Deckel zum Verschließen des Ofens,  $A$  die Abstichöffnung zum Ablassen des fertigen geschmolzenen Carbids.



Calciumcarbidofen einfachster Form.

Die Bildung von Calciumcarbid aus Kalk und Kohle nach obiger Gleichung verbraucht für 1 Mol = 64 g 105 Cal, die aus der Hitze des Lichtbogens gedeckt werden; die Mindesttemperatur, bei der unter Atmosphärendruck die Carbidbildung eintritt, ist von Rothmund zu 1620° bestimmt worden, unterhalb dieser Temperatur bewirkt das Kohlenoxyd Rückbildung von Kalk und Kohle. Bei extrem hohen Temperaturen wirkt Kalk auf das Carbid ein nach:



so daß Calciummetall abdestilliert.

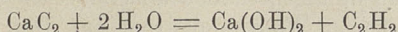
Zur Beschickung der Öfen dient ein Gemisch aus 10 Tln. gebranntem Kalk mit 7 Tln. Koks, der Betrieb erfordert gegen 60 Volt Spannung und, um lohnend zu werden (wegen der Wärmeausstrahlung), mindestens 2000 Amp., so daß für Carbidanlagen nur solche Orte in Betracht kommen, wo durch Wasserkräfte oder billige Braunkohlenlager die elektrische Energie nur etwa 1  $\frac{1}{2}$  für 1 Kilowattstunde kostet.

Das abgelassene oder in großen Blöcken aus dem Ofen kommende Carbid wird in Stücke zerschlagen und in verlöteten Blechbüchsen versendet. Aus den Rohmaterialien hat es meist einen nicht unbeträchtlichen Gehalt an Phosphorcalcium, der dem mit Wasser entwickelten

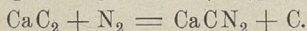


Acetylen den unangenehmen Geruch erteilt. Reines Carbid ist farblos, durchsichtig, kristallin, vom spez. Gew. 2,22 bei 18°.

Wie schon bei Acetylen besprochen worden ist, stellt man aus dem Calciumcarbid mittels Wasser Acetylen dar und neuerdings durch Erhitzen in einer Stickstoffatmosphäre das für die Ammoniakgewinnung sowie als Düngemittel wichtige Calciumcyanamid (s. bei Cyanamid unter Kohlenstoff):



und



Auch kann man nach Neumann, Fröhlich, v. Kügelgen das Calciumcarbid verwenden, um Metalloxyde, insbesondere auch Metallchloride zu reduzieren. So lassen sich z. B. Gemische mit Kupferoxyd und Kupferchlorid bzw. Eisenoxyd und Eisenchlorid schon mit einem Zündholz zur heftigsten Entflammung bringen, wobei Kupfer oder Eisen ausschmelzen.

Reines Calcium ist erst durch die Arbeiten von Borchers sowie Ruff und Plato leichter zugänglich geworden. Als Anode dient ein Kohletiegel, als Kathode ein Eisendraht. Der Elektrolyt besteht aus dem bei 660° schmelzenden Gemisch von 100 Tln. Calciumchlorid und 16,5 Tln. Calciumfluorid. Bei hoher Stromdichte an der Kathode scheidet sich das Calcium an dieser ab und wird mit dieser nach Maßgabe der Ausscheidung herausgehoben, so daß die Stromdichte an der Kathode während der Elektrolyse langsam zunimmt. Das Calcium kommt in länglichen, ungleichmäßig dicken (etwa 20 bis 30 cm) Stücken in den Handel. Das von der oberflächlichen Kruste durch Abdrehen befreite Metall ist silberweiß, hart und sehr zähe, so daß es zu Platten und Stäben geformt werden kann. Wasser wird zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, aber weil das entstehende Calciumhydroxyd schwer löslich ist, schreitet die Reaktion zunächst nur mäßig schnell vorwärts und wird sehr lebhaft erst auf Zusatz von verdünnter Salzsäure. Fast alle Oxyde werden vom Calcium reduziert; Kupferoxyd oder Eisenoxyd, mit fein verteiltem Calcium gemischt, können schon durch starken Schlag zur explosionsartigen Umsetzung gebracht werden. An der Luft verbrennen Calciumspäne in einer Flamme mit heller Lichtentwicklung.

Bei hohen Temperaturen ist Calcium chemisch wirksamer als Natrium, so daß aus schmelzendem Natriumchlorid durch Calciummetall bei 800° metallisches Natrium ausgetrieben wird. Umgekehrt kann man aus Calciumchlorid mit Natrium kein Calcium abscheiden. Die Bildungswärme des Calciumoxyds aus den Elementen beträgt 145 Cal. für 1 Mol.

Im trockenen Stickstoffstrom auf 500° erhitzt, bildet das Calcium unter Erglühen das Nitrid  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ , das sich ganz analog wie das Magnesiumnitrid mit Wasser umsetzt:  $\text{Ca}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{NH}_3$ .

Mit Ammoniakgas verbindet sich das Calcium bei 15° unter lebhafter Wärmeentwicklung zu dem voluminösen Calciumammonium,  $\text{Ca(NH}_3)_4$ ,



das sich an der Luft entzündet und bei Luftabschluß bald in Calciumamid,  $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ , übergeht.

Calciumphosphid,  $\text{Ca}_3\text{P}_2$ , entsteht, allerdings nicht in reiner Form, beim Glühen von Kalk in Phosphordampf neben Calciumphosphat oder durch Reduktion von Calciumphosphat mit Kohle im elektrischen Ofen als kristallines rotbraunes Pulver, das mit Wasser das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgemisch entwickelt (s. bei Phosphorwasserstoff).

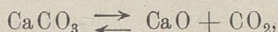
Die merkwürdigste Eigenschaft des metallischen Calciums ist seine Fähigkeit, im trockenen Wasserstoffstrom auf 400 bis 500° erhitzt, unter heller Feuererscheinung das Hydrid  $\text{CaH}_2$  zu bilden. Dieses kommt als weiße kristalline Masse in den Handel, die mit Oxyden oder Sulfaten gemischt beim Entzünden äußerst heftig reduzierend wirkt und mit Wasser nach:  $\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2$  auf 42 g Hydrid  $2 \times 22,4$  Liter Wasserstoffgas (von 0° und 760 mm) entwickelt. Wo der ziemlich hohe Preis nicht wesentlich in Betracht kommt, kann das Calciumhydrid zum Füllen von kleineren Luftballons Verwendung finden, weshalb die Darstellung in Frankreich schon vor dem Kriege von der Militärverwaltung gefördert wurde.

**Calciumoxyd**,  $\text{CaO}$ , gebrannter Kalk, wird im großen Maße aus kohlen saurem Kalk, Kalkstein, Marmor, Muschelkalk durch Erhitzen auf hohe Temperatur, Brennen, im Kalkofen dargestellt.

Der Rüdersdorfer Kalkofen (Fig. 105) besteht aus dem nach oben zu etwas verjüngten Schacht *C*, der mit feuerfesten Steinen ausgelegt und von der Ummauerung *e* durch einen mit Asche gefüllten Raum *d—e* getrennt ist, um den Wärmeverlust zu vermindern und die Ausdehnung der inneren Schachtmauer bei dem Brennen zu ermöglichen. In der Höhe der größten Breite des Schachte liegen drei Feuerungen *b*, aus denen die Flamme von Braunkohlen oder langflammigen Steinkohlen durch den Schacht nach oben zieht.

Die Öffnungen *a* dienen zum Abziehen der fertig gebrannten Kalkstücke; durch *a* wird der Staub entfernt. Der sechsseitig gebaute Ofen hat eine Schachthöhe von 14 m; durch die obere Schachtöffnung *A* wird der Kalkstein nachgefüllt; die den Ofen umgebenden Räume *P*, *p* dienen zum Aufbewahren und Trocknen der Rohstoffe.

Der Vorgang im Kalkofen beruht auf der Dissoziation des Carbonats nach der Gleichung:



wobei für jede Temperatur eine bestimmte Dissoziationsspannung des Kohlendioxyds existiert, oberhalb deren umgekehrt aus Calciumoxyd und Kohlendioxyd wieder kohlen saurer Kalk zurückgebildet wird.

Nach Le Chatelier beträgt dieser Gleichgewichtsdruck *P* des Kohlendioxyds, in Millimeter Quecksilber gemessen, bei:

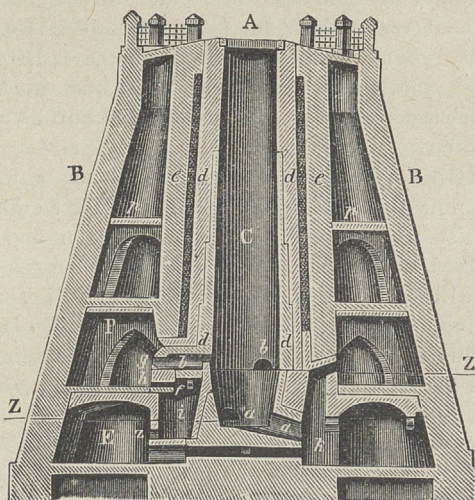
<i>t</i> <sup>0</sup> . . .	547	610	625	740	745	810	812	865
<i>P</i> . . .	27	46	56	255	289	678	753	1333

Der Kohlendioxyddruck steigt demnach sehr rasch mit der Temperatur und erreicht bei 812° ungefähr Atmosphärendruck. Daher



muß die Brenntemperatur zur Darstellung von Kalk oberhalb dieses „Siedepunktes“ liegen. Im geschlossenen Gefäß kann diese Dissoziation nicht vollständig sein, andererseits wird sie durch mechanische Fortführung des Kohlendioxyds beschleunigt zu Ende geführt. Hierzu werden die Kalköfen stets so eingerichtet, daß starke Zugluft das Kohlendioxyd wegnimmt. Zudem wird der Kalk angefeuchtet, um durch den Wasserdampf das Kohlendioxyd schneller zu vertreiben. Mischt

Fig. 105.



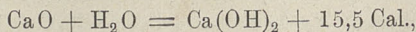
Rüdorsdorfer Kalkofen.

man den Kalksteinen Kohle zu, so wirkt diese auf das Kohlendioxyd reduzierend:  $C + CO_2 = 2CO$ , und dadurch wird gleichfalls die Dissoziation beschleunigt.

Reines, durch Brennen von Marmor dargestelltes Calciumoxyd ist weiß, amorph und porös, vom spez. Gew. 3,2 bis 3,3. Es schmilzt im Lichtbogen gegen  $3000^{\circ}$  und erstarrt beim Erkalten zu regulär kristallinen Stücken vom spez. Gew. 3,4.

Im Knallgasgebläse strahlt Kalk blendend weißes Licht aus, wovon man im Drummondschen Kalklicht Gebrauch macht.

Mit Wasser vereinigt sich der bei sehr hohen Temperaturen gebrannte kristalline Kalk nur langsam, während der im Kalkofen bei Rotglut erzielte poröse Kalk sofort Wasser einsaugt, wobei die Luft aus den Poren mit hörbarem Zischen entweicht. Dann erfolgt die Vereinigung mit dem Wasser, die Hydratisierung nach:



wobei sich die Masse so stark erhitzt, daß unter starker Dampfentwicklung ein staubiges Pulver entsteht und Schießbaumwolle, auch Schwefel entzündet werden. In der Praxis gibt man beim Löschen



des gebrannten Kalkes so viel Wasser zu, daß ein steifer Kalkbrei entsteht, der bei reineren Sorten Kalk eine speckige Beschaffenheit zeigt und deshalb Fettkalk genannt wird, zum Unterschied von dem mehr pulverig schlammigen, weniger reinen Magerkalk.

Im Gemenge mit Sand dient der Kalkbrei seit alten Zeiten als Luftmörtel, weil er in den Fugen der Bausteine erhärtet, indem zunächst das überschüssige Wasser austritt (Abbinden des Mörtels), meist begünstigt durch die poröse Beschaffenheit der Ziegelsteine, und weil dann ganz allmählich die Kohlensäure der Luft das Calciumhydroxyd in Calciumcarbonat verwandelt, das als kristalline Masse die Bausteine und eingemengten Sandkörner verkittet. Dieses Erhärten des Luftmörtels schreitet von außen nach innen vor und dauert bei dickem Mauerwerk jahrhundertlang, woraus sich die auffallende Festigkeit alter Bauten erklärt.

Vom Luftkalk und Luftmörtel sind zu unterscheiden die Wasserkalke und hydraulischen Mörtel oder Zemente, die sich mit Wasser meist weit weniger lebhaft vereinigen als der Luftkalk, aber im Gegensatz zu diesem unter Wasser nach einiger Zeit erhärten.

Wasserkalke, hydraulische Mörtel und Zemente entstehen beim Brennen von tonhaltigem Kalk, wobei die Kieselsäure und die Tonerde des Tons in Calciumsilikate und Calciumaluminat übergehen. Hierzu gehören die Romanzemente, die Puzzuolane und die Portlandzemente.

1. Die Romanzemente werden aus tonreichem Mergel von 50 bis 70 Proz. kohlen saurem Kalk und ungefähr 25 Proz. Ton durch Brennen bei etwa  $1200^{\circ}$  unterhalb der Sinterungsgrenze dargestellt. Sie enthalten neben Calciumaluminat und -silikat auch freies Calciumoxyd und werden deshalb nach dem Pulvern vom Wasser ziemlich schnell hydratisiert.

2. Die Puzzuolane wurden von den alten Römern zu Hafenbauten benutzt und stammen aus Puzzuoli am Meerbusen von Baiae, wo vulkanische Massen dem Kalk sich beimengten.

Ihnen nahe stehen die Trasse aus der Eifel und die Santorinerde von den griechischen Inseln Santorin und Therasia, sowie die Hochofenschlacken, die mit Kalk zusammen langsam hydratisierende Wassermörtel liefern.

3. Portlandzemente enthalten nicht weniger als 1,7 Tle. Kalk auf 1 Tl. Kieselsäure, Tonerde, Eisenoxyd, und werden aus einem innigen Gemenge von Kalk und tonhaltigen Stoffen bei etwa  $1400^{\circ}$  bis zum Sintern gebrannt, so daß steinharte Klinker entstehen, die bei den besten Portlandzementen annähernd folgende Zusammensetzung besitzen:  $\text{SiO}_2$  15 bis 20 Proz.,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3 bis 8 Proz.,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  3 bis 6 Proz.,  $\text{CaO}$  58 bis 64 Proz.,  $\text{MgO}$  0 bis 4 Proz.,  $\text{K}_2\text{O}$  0 bis 2 Proz.,  $\text{SO}_3$  0 bis 2 Proz.

Als Hauptbestandteil des Portlandzementklinkers ist die als Alit bezeichnete Verbindung  $8\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  anzusehen, weil der Er-



starrungspunkt bei dieser Zusammensetzung ein Maximum = 1385° gegenüber benachbarten Mischungen aufweist (E. Jänecke).

Die Klinker werden staubfein gepulvert und dann meist mit Sand gemischt und mit Wasser zum dicken Brei angerührt. Je nach der besonderen Beschaffenheit des Zements bindet dieser das Wasser verschieden schnell und erhärtet dann in Tagen bis Wochen. Das zuerst eintretende Abbinden beruht auf der Kristallisation von Calciumsilikatnadeln und Calciumaluminattafeln. Erst wenn diese verhältnismäßig rasch erfolgenden Kristallisationsvorgänge abgeschlossen sind, scheidet sich eine aus Calciumsilikat bestehende Gelmasse aus. Der Erhärtungsvorgang beruht auf der Abscheidung dieser Gelmasse, welche die Kristalle verkittet und den Mörtel erst wasserunlöslich macht.

Außer zu bautechnischen Zwecken dient der gelöschte Kalk oder Ätzkalk wegen seiner ausgeprägten Basennatur überall da, wo große Mengen Säuren gebunden werden müssen, wie zum Neutralisieren von Abfallsäuren, zum Entwickeln von Ammoniak aus seinen Salzen und zur Herstellung von Calciumbisulfitlösungen für die Zellstoffindustrie (s. unter schweflige Säure), zur Bindung von Chlor zu Chlorkalk.

Die kaustifizierende Wirkung von gelöschtem Kalk auf Soda und Pottaschelösungen ist schon den alten Kulturvölkern zum Zwecke der Seifenbereitung bekannt gewesen (s. bei Ätzkali und Ätznatron).

Wegen der ätzenden Eigenschaften dient der Kalk zum Urbarmachen des Bodens sowie zur Zerstörung organischer Stoffe, um die Fäulnis zu verhindern und einen hygienisch weniger gefährlichen Vermoderungsprozeß herbeizuführen. So beseitigte man in Paris 1793 bis 1794 die Opfer der Guillotine, indem man sie in Gruben mit gebranntem Kalk verscharfte.

Gebrannter, nicht gelöschter Kalk dient zum Austrocknen von Kellern, Gräften usw., weil er den Wasserdampf der Luft sowie die Kohlensäure bindet.

In Wasser löst sich das hexagonal kristallisierende Calciumhydroxyd nur wenig auf: bei 18° 1 Tl. in 780 Tln. Wasser, bei 54° 1 Tl. in 972 Tln. Wasser, bei 100° 1 Tl. in 1280 Tln. Wasser, doch reagiert das Kalkwasser stark alkalisch und gibt mit Kohlendioxyd eine deutliche Fällung von Calciumcarbonat, weshalb man in der Physiologie das Kalkwasser gebraucht, um die Kohlensäure in der ausgeatmeten Luft nachzuweisen. Wegen der geringen Löslichkeit verwendet man bei chemischen Umsetzungen nicht das Kalkwasser, sondern die Aufschlammung von Calciumhydroxyd im Wasser, die Kalkmilch.

Zum Nachweis der Calciumverbindungen dient die rotgelbe Färbung der Bunsenflamme, die, zumal bei flüchtigen Salzen, wie z. B. dem Chlorid, sehr stark auftritt (s. die Spektraltafel). Als Fällungsreagens dient Ammoniumcarbonat oder noch besser Ammoniumoxalat, weil Calciumcarbonat und besonders Calciumoxalat fast unlöslich in Wasser sind. Calciumoxalat wird auch durch Ammoniumsalze, wie Salmiak, und auch durch freie Essigsäure nicht gelöst.

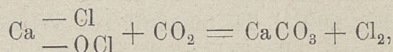


Calciumchlorid,  $\text{CaCl}_2$ , Chlorcalcium, entsteht in großen Mengen bei der Wiedergewinnung von Ammoniak aus den Filtraten des Solvay-Prozesses und wird nach dem Eindampfen und Entwässern als poröses granuliertes Chlorcalcium oder als durchscheinend geschmolzene Masse wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften als Trockenmittel für Gase sowie für organische Flüssigkeiten, wie Benzol, gebraucht. Es ist in Alkoholen und besonders in Wasser unter deutlicher Erwärmung leicht löslich. Das Hydrat  $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert aus der wässrigen Lösung in hexagonalen Säulen, löst sich in Wasser wie auch in Eis unter starker Abkühlung und dient deshalb mit Schnee oder Eis gemischt als Kältemittel.

**Chlorkalk**, *Calcaria chlorata*, wird durch Sättigen von gelöschtem Kalk mit nicht zu konzentriertem Chlorgas, beispielsweise mit dem verdünnten Chlor aus dem Deacon-Prozeß, in hölzernen oder steinernen, mit Blei oder Asphalt ausgekleideten Kammern dargestellt und ist die billigste sowie für viele Zwecke handlichste Form, in der das Chlor in den Handel gebracht wird. So werden in Deutschland jährlich mehr als 20 000 t Chlor in Chlorkalk übergeführt.

Nach der Formel von Odling und Lunge ist der Chlorkalk  $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{—Cl} \\ \text{—OCl} \end{smallmatrix}$  eine intramolekulare Verbindung von Calciumchlorid,  $\text{CaCl}_2$ , und Calciumhypochlorit,  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ , die bei längerem Behandeln mit Wasser sich in Form dieser Einzelsalze auflöst, in festem Zustande aber gewisse Eigentümlichkeiten zeigt, die sie von einem bloßen Gemisch beider Salze unterscheiden. Zudem enthält der Chlorkalk stets noch mehrere Prozente unveränderten Ätzkalk und etwas Wasser.

An der Luft ist der Chlorkalk im Gegensatz zu Calciumchlorid nicht zerfließlich, auch gibt er an Alkohol zunächst kein Calciumchlorid ab. Beim Erwärmen mit mäßig verdünntem Alkohol liefert der Chlorkalk Chloroform,  $\text{CHCl}_3$ . Kohlensäure entwickelt neben untergeordneten Mengen von unterchloriger Säure hauptsächlich freies Chlor:



und hierauf beruht seine Anwendung im großen als Bleichmittel für Baumwolle, Leinen, Papier, Lumpen u. dgl., sowie zum Ätzdruck, um auf gleichmäßig gefärbten Stoffen durch Zerstörung des Farbstoffs weiße Muster zu erzeugen.

Daß für die bleichende Wirkung von Chlorkalk, wie auch für die der Hypochlorite der Alkalien das Hinzutreten einer Säure erforderlich ist, kann man erkennen, wenn man rotes Lackmuspapier in eine wässrige Aufschlammung von Chlorkalk teilweise eintaucht. Zunächst färbt sich das rote Papier blau infolge der alkalischen Reaktion des beigemengten Calciumhydroxyds. Bringt man das Papier an die Luft, so zeigt sich an der oberen Grenze der benetzten Fläche eine weiße Zone, weil hier infolge der geringen Flüssigkeitsmenge die Kohlensäure der



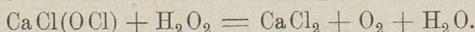
Luft zunächst wirksam wird, dann schreitet von da aus allmählich die Entfärbung auf die ganze befeuchtete Fläche weiter. Haucht man auf das Papier, so bewirkt die höhere Konzentration der ausgeatmeten Luft an Kohlensäure schnellere Entfärbung als die nur 0,04 Proz.  $\text{CO}_2$  enthaltende atmosphärische Luft.

Leitet man in einen Glaskolben zu festem Chlorkalk Kohlensäure, so zeigt sich bald die bekannte gelblichgrüne Farbe des freien Chlors.

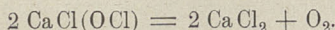
Außer zum Bleichen dient der Chlorkalk auch zum Desinfizieren von Viehställen, sowie zur Beseitigung des üblen Geruches von Aborten oder von faulenden Kadavern und neuerdings zum Sterilisieren von Trinkwasser. Für 1 Liter Wasser genügt 15 Minuten lange Behandlung mit 0,015 g Calciumhypochlorit und 0,08 g Natriumchlorid.

Läßt man Salzsäure zu Chlorkalk fließen, so wird alles Chlor frei gemacht, und man kann weiterhin nach Einwirkung auf Kaliumjodid das ausgeschiedene Jod mittels Thiosulfatlösung titrieren. In dieser Weise wird der Chlorkalk nach dem daraus zu gewinnenden Chlor bewertet. Gute Handelssorten zeigen einen Gehalt von 30 bis 35 Proz. wirksamem Chlor.

Im Laboratorium stellt man bisweilen einen regulierbaren Chlorstrom in der Weise her, daß man in einem Kippschen Apparat auf Stücke von gepreßtem Chlorkalk Salzsäure wirken läßt. Außerdem dient ein Gemisch von Chlorkalk und Ammoniak öfters zur Entwicklung von Stickstoff, sowie ein Gemisch von Chlorkalk und Wasserstoffperoxyd zur Darstellung von freiem Sauerstoff:



Der Chlorkalk kann gemäß der Formel  $\text{CaCl}(\text{OCl})$ , die ihn als unfertiges Calciumchlorid erscheinen läßt, unter Sauerstoffentwicklung in dieses übergehen, zumal im Sonnenlicht, weshalb man den Chlorkalk in dunklen Flaschen aufbewahrt. Besonders schnell verläuft dieser Prozeß in Gegenwart von höheren Oxyden des Nickels, Kobalts, Mangans. Befeuchtet man z. B. Chlorkalk mit einer verdünnten Kobaltnitratlösung, so fällt zunächst schwarzes Kobaltioxyd aus, dann beginnt die Masse unter Aufschäumen Sauerstoff zu entwickeln nach:



Als noch chlorreicherer Präparat bringen neuerdings die elektrochemischen Werke Griesheim Calciumhypochlorit,  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ , in den Handel, das aus dem kristallisierten Calciumhypochlorit  $\text{Ca}(\text{OCl})_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$  durch Entwässern im Vakuum gewonnen wird und mit Salzsäure nach  $\text{Ca}(\text{OCl})_2 + 4 \text{HCl} = \text{CaCl}_2 + 2 \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  über 80 Proz. seines Gewichtes an wirksamem Chlor abgibt. Trocken aufbewahrt ist dieses Präparat noch beständiger als Chlorkalk.

Calciumfluorid,  $\text{CaF}_2$ , kommt, wie beim Fluor schon besprochen worden ist, als Flußspat in großen regulären Kristallen vor, die, je nach der Art der Beimengungen, gelb, grün, blau, violett gefärbt sein können und als Ausgangsmaterial für die Flußsäure dienen, sowie als Flußmittel



bei der Verhüttung von Erzen und als Zusatz (meist 5 Proz.) zu den Kohlen für Bogenlampen, weil diese hierdurch ein angenehmes rotgelbes Licht aussenden (Bremerlicht).

Im Gegensatz zu dem zerfließlichen Calciumchlorid ist das Calciumfluorid in Wasser fast unlöslich und fällt auf Zusatz von Fluorammon zu Calciumchloridlösungen zunächst als voluminöser Niederschlag aus, der nach dem Abdampfen pulverig wird (Wägungsform für Fluor). Durch Wasserdampf bei hohen Temperaturen wird  $\text{CaF}_2$  gleich dem  $\text{CaCl}_2$  hydrolytisch gespalten.

**Calciumsulfat**,  $\text{CaSO}_4$ , findet sich als Anhydrit in rhombischen Kristallen oder dichten Stücken den Steinsalzlagerstätten beigemengt und bleibt nach der Auslaugung durch eindringende Wässer als Anhydritlager zurück. Indem diese allmählich mit dem Wasser in Gips,  $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , übergehen und sich dabei ausdehnen, werden große Kräfte entwickelt, die öfters zu bedeutenden geologischen Verschiebungen und Verwerfungen führen.

Der Gips,  $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , bildet große monokline Kristalle, die öfters schwalbenschwanzartige Zwillingsbildung zeigen und sich zu äußerst dünnen Platten spalten lassen (Marienglas), oder faserige Aggregate (Fasergips) und dichte körnige Massen als Alabaster bzw. Gipsstein.

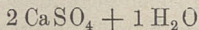
Große Mengen Gips entstehen beim Neutralisieren der Sulfurierungsflüssigkeiten in der Farbentechnik, sowie aus den Calciumbisulfitlaugen der Zellstoffindustrie durch nachträgliche Oxydation.

In Wasser ist der Gips schwer löslich, nämlich auf 1000 g Wasser in Molen Gips: bei 0° 0,0143, 18° 0,0155, 24° 0,0159, 38° 0,0163, 53° 0,016, 72° 0,0153, 99° 0,0133.

Die Löslichkeit des Gipses wird gemäß dem bei Natriumchlorid Mitgeteilten verringert durch die Gegenwart von gleichionigen Salzen, also von allen Calciumsalzen und den Sulfaten mit Ausnahme von Ammonsulfat, das besonders bei größerer Konzentration den Gips zum Unterschied vom Strontium- und Baryumsulfat leicht auflöst unter Bildung eines Doppelsalzes  $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Auch die Chloride von Natrium, Kalium, Ammonium, sowie besonders Ammoniumacetat erhöhen die Löslichkeit mit steigender Konzentration in zunehmendem Maße.

Gips dient in großen Mengen zur Herstellung von Gipsabgüssen, Stuckarbeiten, Gipsdielen und leichten Wänden, als Überzug auf Leinengeweben, Drahtnetzen u. dgl., sowie zu Gipsverbänden in der Chirurgie. Hierzu wird der Gips gebrannt und gepulvert, dann mit Wasser zu Gipsbrei angerührt, der nach einiger Zeit erhärtet. Dabei unterscheidet man nach der Brenntemperatur und Verwendungsart zwei Sorten, nämlich den Stuckgips und den Estrichgips.

Zur Herstellung von Stuckgips wird der Gips bei 130 bis 160° teilweise entwässert, wobei zunächst bei 130° das Hemihydrat



in seidenglänzenden feinen Nadeln entsteht, das oberhalb 140° langsam



und bei 200° rasch in löslichen Anhydrit,  $\text{CaSO}_4$ , übergeht. Dieser bildet mit Wasser sofort das Halbhydrat zurück und aus diesem entsteht weiterhin wieder der Gips als schwerst lösliche dieser Phasen in Kristallen, die vielfach ineinander wachsen und so den Zusammenhalt der erhärteten Masse bewirken.

Erhitzt man beim Brennen den Gips längere Zeit über 200°, so wird er totgebrannt, weil dabei das Hemihydrat und der lösliche Anhydrit in schwerlöslichen Anhydrit übergehen, der gleich dem natürlichen Anhydrit mit Wasser sich nur sehr langsam umsetzt.

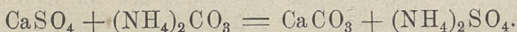
Estrichgips entsteht beim Erhitzen oberhalb 400° bis zur Sinterung, wobei teilweise  $\text{SO}_3$  entweicht und  $\text{CaO}$  entsteht, das mit Wasser sich zu Calciumhydroxyd verbindet, so daß daneben lockerer, sehr feinpulveriger Anhydrit hinterbleibt, der wegen der feinen Verteilung mit Wasser allmählich sehr feine, fest zusammenhängende Gipsmassen für Fußbodenbelag liefert.

In der Struktur unterscheiden sich Stuckgips und Estrichgips dadurch, daß ersterer die glänzenden Fasern des Halbhydrats aufweist, während letzterer doppelbrechende harte Körner zeigt.

Hartmarmor wird aus gebrannten Gipsblöcken durch Tränken mit Kaliumbisulfitlösung und darauffolgende Oxydation an der Luft erhalten, wobei ein Doppelsulfat  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 1 \text{H}_2\text{O}$  entsteht, das in den Kalisalzlagern als Syngenit vorkommt.

Außerdem findet der Gips unter der Bezeichnung Annalin Verwendung in der Papierindustrie als Zusatz zur Cellulosemasse, um dieser eine glatte, zum Schreiben geeignete Oberfläche zu erteilen.

Auch als Düngemittel dient der Gips, einerseits, um dem Boden Calcium und Schwefelsäure zuzuführen, andererseits, um das im Ackerboden aus dem Stallmist entstehende flüchtige Ammoniumcarbonat durch doppelte Umsetzung zu binden nach:



Von dieser Reaktion macht man auch Gebrauch zur Darstellung von Ammoniumsulfat aus dem künstlichen Ammoniak.

Calciumsulfid,  $\text{CaSO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ , ist in Wasser kaum löslich, wohl aber in schwefliger Säure als Calciumbisulfit,  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ , dessen konzentrierte wässrige Lösung zum Befreien der Holzcellulose von den inkrustierenden Ligninstoffen dient (s. bei schwefliger Säure).

Calciumsulfid, Schwefelcalcium,  $\text{CaS}$ , entsteht beim Glühen von schwefelsaurem Kalk mit Kohle nach:  $\text{CaSO}_4 + 2 \text{C} = \text{CaS} + 2 \text{CO}_2$  und bleibt beim Auslaugen der Leblanc-Sodaschmelze als zunächst unlösliche Masse zurück. Bei längerer Einwirkung von Wasser geht unter Zersetzung in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{Ca}(\text{SH})_2$  letzteres in Lösung, das mit Kohlensäure oder beim Kochen mit Magnesiumchloridlösung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zerlegt wird (s. bei Leblanc-Prozeß).

Als Grünkalk dient Calciumsulfid (durch etwas Schwefeleisen grünlich gefärbt) in der Gerberei, weil das daraus mit Wasser entstehende



Calciumsulfhydrat,  $\text{Ca}(\text{SH})_2$ , die Eigenschaft hat, die Haare unter Aufquellen zu erweichen, so daß sie mit einem stumpfen Holzschaber von der Haut abgelöst werden können. Im Verein mit Schwefelarsen dient das Calciumsulfhydrat als salbenartiges Rhusma bei den Orientalen, um Bart- und Kopfhare ohne Rasiermesser zu entfernen.

**Leuchtmassen.** Schwefelcalcium, Schwefelstrontium und Schwefelbaryum erlangen im Gemisch mit den betreffenden Oxyden und Polysulfiden durch Zusatz von etwas Alkalichlorid und Spuren von Mangan, Kupfer oder Wismut die Fähigkeit, nach vorhergegangener Belichtung im Dunkeln längere Zeit weiter zu leuchten: Erdalkaliphosphore, Luminophore, Leuchtsteine. Diese wurden im Jahre 1602 von dem Schuster Vincentius Casciorolus in Bologna entdeckt und aus gepulvertem Schwespat (Baryumsulfat) mit Mehl gemischt, durch Glühen dargestellt.

Neuere Forschungen, insbesondere von L. Vanino und P. Waentig, haben ergeben, daß durch die beigemengten Alkalisalze die Sinterung und damit die mikrokristalline Beschaffenheit dieser Mischungen bewirkt wird, während die Sulfide der erwähnten Schwermetalle in den Zustand fester Lösungen in die Grundmasse eintreten. Da diese Lösungsfähigkeit sehr beschränkt ist und ein Überschuß an den Schwermetallsulfiden durch dunkle Färbung das Licht innerhalb der Massen erstickt, dürfen insbesondere das schwarze Kupfer- und Wismutsulfid nur in Spuren zugegen sein, nämlich etwa 1:10 000 der Gesamtmasse.

Wahrscheinlich bewirkt die Belichtung eine Abspaltung von Elektronen aus dem in fester Lösung befindlichen Schwermetallsulfid, die nachher unter Lichtentwicklung zurückgeht, wobei die hohe Viskosität des Lösungsmittels, nämlich der Erdalkalisulfidmasse, die Wiedervereinigung verzögert, so daß die Lichtentwicklung nicht wie bei der Kristallisation von Arsenik aus Salzsäure oder beim Fällen von Natriumchlorid mit rauchender Salzsäure momentan erfolgt, sondern sich auf einen Zeitraum von mehreren Stunden verteilt.

Von den Strahlen des Tageslichtes wirken hauptsächlich die stärker brechbaren blauen und violetten erregend, während die roten und ultraroten die Lichtaussendung beschleunigen und damit das Nachleuchten abkürzen. Noch wirksamer als Tageslicht oder Auerlicht sind Magnesiumlicht und besonders das Licht einer Quecksilberdampflampe wegen ihres Reichtumes an violetten und ultravioletten Strahlen. Durch Erwärmen wird der Leuchteffekt erhöht, aber in der Dauer abgekürzt; besonders schön zeigt sich das Aufleuchten beim Einwerfen der belichteten Massen in heiße Flüssigkeiten oder in konzentrierte Schwefelsäure. Hierbei erstrahlen unter lebhafter Reaktion und Zersetzung die Kalkphosphore in azurblauem Lichte, die Strontiumphosphore senden prachtvoll smaragdgrünes Licht aus, das Baryumrubidiumpräparat ein orange gelbes.

Man gebraucht diese Phosphore im Öl- oder Lackfirnisanstrich, um größere Flächen, wie Mauern, Zeltwände, Schilder, im Dunkeln sichtbar zu machen. Sehr wirksame Präparate stellt die Firma Leppin & Masche in Berlin dar.

Zur Darstellung solcher Leuchtmassen erhitzt man nach L. Vanino die unten angegebenen Mischungen in einem feuerfesten Tontiegel  $\frac{3}{4}$  Stunden lang in einem Rößler-Ofen auf etwa 800°.

Für violettes Leuchten: 20 g  $\text{CaO}$ , feinst gepulvert, mit 6 g Stängenschwefel, 2 g Stärke, 0,5 g Natriumsulfat und 0,5 g Kaliumsulfat innigst gemischt. Dann verreibt man das Pulver mit 2 ccm Wismutnitratlösung (0,5:100 Alkohol und etwas konzentrierte Salzsäure) und 0,5 ccm Thallsulfat (0,5:100 Wasser).



Für tiefblaues Leuchten: 20 g  $\text{CaO}$ , 20 g  $\text{Ba(OH)}_2$ , 6 g Schwefel, 1 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 1 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 2 g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 2 g Stärke, 2 ccm Wismutnitratlösung (Lösung wie vorhin), 2 ccm Rubidiumnitratlösung (1:100 Wasser).

Für hellgrünes Leuchten: 40 g  $\text{SrCO}_3$ , 6 g S, 1 g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 1 g  $\text{As}_2\text{S}_3$ , 2 ccm Thallonitratlösung (0,5:100 Wasser).

Für gelbes Leuchten: 100 g  $\text{SrCO}_3$ , 100 g S, 0,5 g  $\text{KCl}$ , 0,5 g  $\text{NaCl}$ , 0,4 g  $\text{MnCl}_2$ .

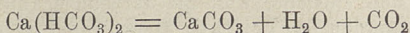
Für tieforangerotes Leuchten: 40 g  $\text{BaCO}_3$ , 6 g S, 1 g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 0,47 g  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ .

Calciumpolysulfide, wie  $\text{CaS}_5$ , sind neben Calciumthiosulfat in der durch Kochen von Kalkmilch mit Schwefel dargestellten tieforangeroten Flüssigkeit enthalten. Beim Ansäuern entsteht die als Schwefelmilch, *lac sulfuris*, medizinisch verwendbare Suspension von feinst verteiltem amorphen Schwefel in Wasser.

**Calciumcarbonat**,  $\text{CaCO}_3$ , findet sich, wie eingangs erwähnt wurde, in der Natur außerordentlich verbreitet als derber Kalkstein, feinkristalliner Marmor, lockerer Kalksinter oder in der Struktur der Gehäuse von Meeresorganismen als Kreide, sowie in Form von Muschelschalen als Muschelkalk. In schönen Kristallen tritt das Calciumcarbonat auf als hexagonal rhomboedrischer Kalkspat, dessen reinste Varietät, der isländische Doppelspat, wegen der Doppelbrechung des Lichtes zur Herstellung von Nicolschen Prismen für polarisiertes Licht dient. Als Absatz aus heißen Quellen erscheint das Calciumcarbonat in rhombischer Kristallform als Aragonit. Dieser ist im chemischen Sinne reaktionsfähiger als der Kalkspat, denn er färbt sich zum Unterschied von diesem als Pulver beim Erwärmen mit 5 proz. Kobaltnitratlösung alsbald rötlichlila. Das durch Fällern von löslichen Kalksalzen mit Ammoniumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Calciumcarbonat besteht aus kleinen Kalkspatkriställchen; in der Hitze, namentlich aus Calciumbicarbonatlösungen, fällt pulveriger Aragonit aus.

Calciumcarbonat ist in reinem Wasser sehr schwer löslich; für 1 Liter werden in Grammen gelöst: Kalkspat bei 25° 0,014, bei 50° 0,015, bei 100° 0,018, Aragonit bei 25° 0,015, bei 50° 0,016, bei 100° 0,019. Schon die geringe Konzentration der Luft an Kohlensäure genügt, um unter Bildung von Calciumbicarbonat,  $\text{Ca(HCO}_3)_2$ , die Löslichkeit von Kalkspat bei 25° auf das Dreifache zu erhöhen, und beim Sättigen mit Kohlensäure unter Atmosphärendruck werden 0,9 g, unter erhöhtem Druck bis zu 3 g Calciumcarbonat als Bicarbonat auf 1 Liter Wasser gelöst.

Solche Calciumbicarbonatlösungen scheiden an freier Luft durch Zerfall und Verflüchtigung der Kohlensäure:



unterhalb 25° Kalkspat, bei 100° Aragonit und bei 50° ein Gemenge von beiden als kristalline Krusten an den Gefäßwänden ab.

Die Bildung und der Zerfall von Calciumbicarbonat spielt in der Natur eine gewaltige Rolle bei der Wiederverfestigung lockeren Kalkschlammes oder zertrümmerter Kalksteine, Gerölle, Geschiebe, Schotter u. dgl., indem



die besonders in tieferen Erd- und Meeresschichten an Kohlensäure reicheren Wasser sich mit Calciumbicarbonat sättigen, das, als Kalkspat oder Aragonit auskristallisierend, die losen Teile zusammenwachsen läßt, während die bei der Zersetzung des Bicarbonats frei werdende Kohlensäure entweder entweicht oder neuerdings lösend und wieder kristallisierend wirkt. Dasselbe Ziel, nämlich die Herstellung eines festen Verbandes zwischen losen Stücken, das der Mensch auf dem Umweg über das Brennen von Kalk, Löschen zu Kalkbrei und Erhärten des Mörtels an der Luft anstrebt, wird von der Natur zwar langsamer, aber weit vollständiger erreicht durch den Vorgang der Umkristallisation von kohlensaurem Kalk über das als Zwischenglied dienende Calciumbicarbonat hinweg mit Hilfe der in Wasser gelösten natürlichen Kohlensäure.

Weiterhin erzeugt die Abscheidung von Kalkspatkristallisationen aus den bicarbonathaltigen Wässern in Hohlräumen des Gesteins Drusen oder Tropfsteine, wie sie allenthalben im Kalkgebirge zu finden sind. Zudem bewirkt die Auflösung und Auswaschung von kohlensaurem Kalk durch kohlensäurehaltige Wasser die Bildung von Gängen und Höhlen sowie schließlich den Einbruch von Gebirgsmassen.

Dem Trinkwasser verleiht das Calciumbicarbonat den erfrischenden Geschmack, der das Quell- und Brunnenwasser vom destillierten Wasser unterscheidet.

Nachteilig wirkt das Calciumbicarbonat im Wasser, indem es im Verein mit Calciumsulfat und bisweilen auch mit Magnesiumchlorid und -sulfat diesem die als Härte bezeichneten Eigenschaften verleiht.

Die Härte des Wassers äußert sich in der Fällung von Seifenlösung als pulveriges Calciumstearat und -palmitat, so daß die Bildung eines weichen Seifenschaums so lange ausbleibt, bis durch größere Mengen Seife die Calciumsalze gefällt sind. Dieser Mehrverbrauch an Seife sowie die Bildung schmieriger Flecken durch den fettsauren Kalk machen hartes Wasser für Wäschereien ungeeignet. Durch vorausgehendes Kochen wird zwar das Calciumbicarbonat zersetzt und damit ein Teil der Härte beseitigt (vorübergehende Härte), doch bleiben Calciumsulfat und die vorerwähnten Magnesiumsalze gelöst und bewirken die bleibende Härte.

In Dampfkesseln gibt hartes Wasser den als Kesselstein bekannten Absatz von festhaftendem Calciumcarbonat, der Überhitzung und Durchbrennen der Kesselwände sowie eine verminderte Übertragung der äußeren Wärme auf das Wasser verursacht. Springt dann der Kesselstein an einer Stelle ab, so tritt das Wasser zu der glühenden Kesselwand und bewirkt infolge jähher Verdampfung Kesselexplosionen.

Die alten Römer gebrauchten zur Unterscheidung von hartem und weichem Wasser die Färbefähigkeit durch Rotwein. Entsprechend dem Gehalt an Erdalkalibicarbonat muß man einer gegebenen Menge Wasser steigende Mengen eines bestimmten Rotweins zugeben, bis bleibende gleichmäßige Färbung sich einstellt, weil die färbenden Önotannine durch das Bicarbonat gefällt werden (A. Trillat). Gegenwärtig dient zu dieser Unterscheidung das oben erwähnte Verhalten gegen Seifenlösung und zur quantitativen Bestimmung der Härte die chemische Analyse.

Als ein Härtegrad gilt die Menge von 10 mg CaO oder 14 mg MgO im Liter.

Zur Beseitigung der Härte fällt man das Calciumbicarbonat mit Ätzkalk oder vollständiger alle Calcium- und Magnesiumsalze mit Soda.



Calciumnitrat,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ , ist äußerst leicht löslich in Wasser, auch in Alkohol und zerfließt an feuchter Luft. Sein Vorkommen als Mauersalpeter sowie die Herstellung von Kalksalpeter, Norgesalpeter, ist schon bei Salpetersäure und bei Kalisalpeter besprochen worden.

Calciumphosphat als tertiäres Salz,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , fällt aus löslichen Kalksalzen durch Natriumphosphat und Ammoniak als zuerst gequollener, dann allmählich pulverig werdender Niederschlag aus. In der Natur findet sich das Calciumphosphat mit Calciumfluorid verbunden als Apatit, für sich als Phosphorit und als wichtiger Bestandteil der Knochen, deren Asche 80 Proz.  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  und 20 Proz.  $\text{CaCO}_3$  enthält. Auch im Guano kommt neben harnsauren Salzen Calciumphosphat in großen Mengen vor.

Um dieses in Wasser fast unlösliche Phosphat für Düngezwecke den Pflanzenwurzeln in leichter löslicher Form zu bieten, schließt man durch Zusatz von Schwefelsäure das gepulverte Rohmaterial auf, wobei neben Gips ein Gemenge von primärem Calciumphosphat,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , und sekundärem Salz,  $\text{CaHPO}_4$ , entsteht. Diese Präparate nennt man Superphosphat; bisweilen trennt man das primäre Phosphat teilweise vom Gips und bringt dieses als Doppelsuperphosphat in den Handel. In der Praxis bewertet man diese phosphathaltigen Düngemittel nach dem Grade der Löslichkeit in verdünnter Citronensäure, weil die aufsaugenden Wurzelhaare der Pflanzen ähnlich sauer reagieren.

Ein basisches Calciumphosphat,  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ , bildet die als Abfallprodukt der Eisenindustrie bekannte Thomasschlacke aus der basischen Ausfütterung der Bessemerbirne. Nach staubfeinem Zermahlen ist dieses Produkt ohne weiteres zur Düngung brauchbar (s. unter Phosphorsäure und Eisen).

Calciumsilikate kommen in der Natur vor, desgleichen in der Hochofenschlacke, wie z. B. der Wollastonit,  $\text{CaSiO}_3$ .

### Glas.

Besondere Bedeutung haben die als Glas allbekannten Gemenge von Calciumsilikat mit Alkalisilikaten, deren Zusammensetzung für die besten Sorten sich der Formel  $6 \text{SiO}_2 \cdot (\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}) \cdot \text{CaO}$  nähert; doch ist Glas keine chemische Verbindung, sondern eine als Gemisch amorph erstarrte Flüssigkeit.

Die Kunst der Glasbereitung war schon den alten Ägyptern und Phöniziern bekannt, sie verbreitete sich von da aus nach Rom, Byzanz und entwickelte sich vom 13. Jahrhundert an besonders in Venedig zu hoher Blüte. In Deutschland erfand man schon im 14. Jahrhundert die mit Zinnamalgam belegten Spiegel; in Böhmen wurde Glas seit dem 15. Jahrhundert hergestellt. Dort finden sich auch in Ablagerungen längs der Moldau grüne rundliche Glaskugeln mit rauher narbiger Oberfläche, die als Moldawit oder böhmischer Chrysolith, auch Bouteillenstein genannt, zeitweise zu Schmucksteinen geschliffen wurden. Man



hielt diese früher für Beweise einer uralten Glasmacherkunst, faßt sie aber neuerdings auf als glasig erstarrte Meteoriten.

Jahrtausendlang diente das Glas nur zu Schmuckgegenständen oder zur Anfertigung von kleinen Salben- und Arzneiflaschen, und erst im Mittelalter stellte man in größerem Umfang runde Glasscheiben her, die, in Blei gefaßt, zu Fenstern für Kirchen dienten. Gegen Ausgang des Mittelalters versah man auch die Fenster von Wohnhäusern mit diesem für unsere heutigen Begriffe unentbehrlichen Schutz gegen Kälte und Nässe. Die Kunst, größere Fensterscheiben herzustellen, entwickelte sich erst vom 17. Jahrhundert an.

Die Materialien zur Glasbereitung sind zunächst Quarzsand, Pottasche, Soda oder Glaubersalz und Marmor, Kreide oder Kalkstein, die innig gemengt als Glassatz in Glashäfen zur durchsichtigen Masse geschmolzen werden. Als Klärungsmittel diente früher das Umrühren mit grünem Holz, wobei die Dampfentwicklung die Masse durchmischte, sowie Zusatz von Arsenik, Braunstein oder Salpeter, die auch auf die gelbfärbenden Sulfide oxydierend wirken und das grünfärbende Eisenoxydul in helleres Eisenoxyd verwandeln.

Die wichtigsten Glassorten sind: Fensterglas und Geräteglas, aus Calciumnatriumsilikat bestehend; Spiegelglas, Kronglas und Kristallglas, mit überwiegendem Kaliumgehalt an Stelle von Natrium; Flintglas ist ein Kalium-Bleisilikatgemisch, das wegen des hohen spezifischen Gewichts der Bleiverbindung das Licht stärker bricht als die kalkhaltigen Gläser; Thalliumflintglas enthält zu demselben Zwecke an Stelle des Alkalis das spezifisch schwere Thalliumoxyd; Straß besteht aus einem Silikat- und Boratgemisch von Blei, Kalium und Natrium und eignet sich wegen seines Glanzes und seiner guten Schleifbarkeit zur Herstellung von Edelsteinimitationen; Email ist ein leichtflüssiges, meist borsäurehaltiges Glas, das durch Zumischen von Zindioxyd oder Knochenasche getrübt ist und zum Schutz eiserner Kessel gegen Säurewirkungen dient.

Durch Erhöhung des Kieselsäuregehaltes werden die Gläser schwerer schmelzbar und meist auch widerstandsfähiger gegen das Wasser. Dieses zersetzt gepulvertes Fensterglas unter Auflösung des Alkalisilikats so schnell, daß man mit Phenolphthalein bald die alkalische Reaktion nachweisen kann.

Je einfacher ein Glas zusammengesetzt ist, um so leichter kristallisieren in der Hitze die Bestandteile, zumal das Calciumsilikat, aus, wodurch das Glas entglast. Um dies zu verhindern, wird meist Kalium und Natrium zugleich verwendet, wodurch auch der Erweichungspunkt herabgedrückt und damit die Bearbeitung erleichtert wird. Gläser müssen unterhalb 1300° schmelzbar sein und für die meisten Verwendungen schon in der rußenden Gasflamme, also bei beginnender Rotglut, erweichen.

Das gegen Temperaturwechsel und gegen die meisten Reagenzien besonders widerstandsfähige Jenenser Geräteglas enthält 65 Proz.  $\text{SiO}_2$ , 15 Proz.



$B_2O_3$ , 12 Proz.  $BaO$ , 4 Proz.  $Al_2O_3$ , 3,5 Proz.  $As_2O_5$ ; das wegen seiner geringen thermischen Volumenveränderlichkeit zu Thermometern verwendete Glas enthält: 67 Proz.  $SiO_2$ , 2 Proz.  $B_2O_3$ , 14 Proz.  $Na_2O$ , 7 Proz.  $CaO$ , 7 Proz.  $ZnO$ , 2,5 Proz.  $Al_2O_3$ .

Hauptbedingung für Beständigkeit gegen Temperaturwechsel ist gleichmäßiges Abkühlen des Glases nach dem Schmelzen bzw. Erweichen. Zu rasch gekühlte Gläser springen beim Ritzen der Oberfläche infolge innerer Spannungen und zeigen im polarisierten Licht Doppelbrechung, die gut gekühlten Gläsern wegen ihrer amorphen Beschaffenheit fehlt. Durch Abkühlen von Kali-Natrongläsern in Öl kann man ihnen, namentlich wenn sie dünn ausgeblasen sind, eine auffallende Widerstandsfähigkeit gegen Stoß und Temperatureinflüsse geben: gehärtetes Glas.

Als färbende Bestandteile sind zu nennen: Eisenoxydul färbt grünlich, wie die gewöhnlichen Bier- und Weinflaschen zeigen, Eisenoxyd im Verein mit Manganoxiden braungelb, Chromoxyd erzeugt in sehr geringen Mengen ein schönes Smaragdgrün; wenn das Oxyd im Überschuß beim Erkalten auskristallisiert, entsteht der Chromaventurin. Kupferoxyd färbt mattblaugrün, im Verein mit Chromoxyd schön grün für Römer. In kieselensäure-, desgleichen in alkalireichen Gläsern färbt Kupferoxyd auch himmelblau. Solches Glas diente in alten Zeiten als ägyptisches Blau in gepulvertem Zustande als Malerfarbe. Kobaltoxyd färbt blau, und dieses Glas ist in gepulverter Form als Smalte in der Malerei bekannt. Manganoxyd färbt Kaligläser blaviolett, Natrongläser rotviolett. Nickeloxyd erzeugt einen rötlichbraunen Ton, mit Kobaltoxyd zusammen einen braunvioletten. Schwefelalkalien färben gelb, Selenide rosenrot. Silber löst sich schon bei  $400^\circ$  im Glas allmählich auf mit braungelber Farbe; hierfür genügt es bereits, eine Silbernitratlösung in zugeschmolzenen Glasröhren längere Zeit auf 250 bis  $300^\circ$  zu erhitzen. Gold löst sich im Glas zunächst farblos, beim Erwärmen entsteht eine prachtvolle rote Anlauffarbe, zumal in Bleigläsern, indem sich in der Glasmasse Goldteilchen von 0,01 bis  $0,04 \mu$  Durchmesser ( $1 \mu = 0,001 \text{ mm}$ ) bilden (s. kolloides Gold).

Hämatinon oder Porporino ist ein in reduzierender Flamme durch Kupfer stark rot gefärbtes Glas, Kupferaventurin desgleichen mit eingestreuten Kriställchen von metallischem Kupfer.

### Strontium,

Zeichen **Sr**, Atomgewicht 87,6 ( $O = 16$ ), Wertigkeit 2.

Spezifisches Gewicht 2,55 bis 2,63.

Strontium kommt in der Natur nur in verhältnismäßig geringen Mengen vor, bisweilen als Begleiter des Calciums in den Carbonaten. Hauptminerale sind Strontianit,  $SrCO_3$ , nach einem Orte in Schottland benannt, Cölestin,  $SrSO_4$ , sowie die Silikate Heulandit und Brewsterit.

Zur Darstellung des Metalles bringt man nach A. Guntz ein Gemisch von trockenem Strontiumoxyd (3 Mol) mit fein gekörntem Aluminium (2 At.) in eine 10 cm lange, 3 cm weite Röhre aus Stahl und erhitzt diese, von einem Porzellanrohr umhüllt, im Vakuum langsam auf  $1000^\circ$ . Beim Erkalten kristallisiert silberweißes Strontiummetall in einer Ausbeute von 75 Proz. an den Rohrwänden.

Nach Glascock wird reines Strontiumchlorid in einem gußeisernen Gefäß als Kathode mit Kohlenanode durch einen Strom von 125 Amp. und 40 Volt elektrolysiert.



Das Metall ist hell Silberglänzend, härter als Natrium, aber weicher als Calcium, läuft an der Luft gelb an, kann sich in feiner Verteilung an der Luft von selbst entzünden, entwickelt ähnlich dem Calcium aus Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Acetessigester, Malonester und Anilin reinen Wasserstoff, löst sich in flüssigem Ammoniak mit blauer Farbe, absorbiert Wasserstoffgas schon bei  $260^{\circ}$  lebhaft zum Hydrid  $\text{SrH}_2$ , das im Stickstoffstrom bei  $800^{\circ}$  in das Irid  $\text{SrNH}$  übergeht. Ferner verbindet sich das Metall mit Stickstoff von  $380^{\circ}$  an, schnell bei  $700$  bis  $800^{\circ}$  zum mattschwarzen Nitrid  $\text{Sr}_3\text{N}_2$ , das im Wasserstoffgas bei  $600^{\circ}$  ein Amid  $\text{Sr}_3\text{N}_2\text{H}_4$  bildet (Dafert und Miklausz).

Strontiumoxyd,  $\text{SrO}$ , kann durch starkes Glühen aus dem Carbonat, Nitrat oder Hydroxyd, sowie aus dem Sulfid durch Zersetzung mit Wasserdampf dargestellt werden. Es verbindet sich mit Wasser unter lebhafter Wärmeentwicklung zu dem Hydroxyd, das aus gesättigter Lösung als Oktohydrat,  $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , in tetragonalen Kristallen sich ausscheidet. Dieses Hydrat löst sich in Wasser bedeutend leichter auf als Calciumhydroxyd: 100 Tle. Wasser lösen bei  $0^{\circ}$  0,35, bei  $10^{\circ}$  0,48, bei  $20^{\circ}$  0,68, bei  $30^{\circ}$  1,00, bei  $40^{\circ}$  1,48, bei  $50^{\circ}$  2,13, bei  $80^{\circ}$  6,56, bei  $100^{\circ}$  18,60 Tle.  $\text{SrO}$ .

Demgemäß und wegen ihrer stärkeren Basennatur fällt eine gesättigte Strontiumhydroxydlösung aus Calciumchloridlösung einen Teil des Calciumhydroxyds aus.

In der Zuckerindustrie wird das Strontiumhydroxyd verwendet, um aus der infolge von Beimengungen nicht mehr kristallisierbaren Melasse den Rohrzucker als schwer lösliche Strontianverbindung abzuscheiden, die dann mit Kohlensäure in Strontiumcarbonat und eine reine kristallisierbare Rohrzuckerlösung zerlegt wird.

Wegen der roten Flammenfärbung dienen Strontiansalze in der Feuerwerkerei für rotes bengalisches Feuer, so z. B. die folgenden Mischungen: 56 Tle. Strontiumnitrat, 25 Tle. Schwefel oder Schellack und 20 Tle. Kaliumchlorat oder 25 Tle. Kaliumchlorat mit 10 Tln. Schwefel und 5 Tln. Strontiumcarbonat.

Strontiumperoxydhydrat,  $\text{SrO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , kristallisiert ähnlich wie Calciumperoxydhydrat aus der Lösung des Hydroxyds auf Zusatz von Wasserstoffperoxyd als schwer löslicher Niederschlag aus, der bei  $100^{\circ}$  das Kristallwasser verliert. In Gegenwart von 30 proz. Hydroperoxyd bei  $-5^{\circ}$  entsteht außerdem die Verbindung  $\text{SrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ .

Strontiumcarbonat,  $\text{SrCO}_3$ , kommt in der Natur als rhombisch kristallisierter Strontianit vor und fällt aus Strontiumsalzlösungen ebenso wie das Calciumcarbonat auf Zusatz von Ammoncarbonat und Ammoniak als weißes, fast unlösliches Pulver nieder.

Strontiumchlorid,  $\text{SrCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , ist ähnlich wie das Calciumchlorid an feuchter Luft zerfließlich und in Wasser wie auch in Alkohol leicht löslich.

Strontiumsulfat,  $\text{SrSO}_4$ , als Cölestin in der Natur vorkommend, wird zur Überführung in Strontiumhydroxyd oder lösliche Strontiumsalze durch Glühen mit Kohle zum Sulfid reduziert, das beim Erwärmen mit Kupferoxyd und Wasser in das Hydroxyd übergeht und durch Behandeln mit Säuren die betreffenden Salze liefert.



In Wasser löst sich das Strontiumsulfat schwerer auf als das Calciumsulfat, nämlich in 1 Liter Wasser bei 20° 0,148, bei 50° 0,163, bei 100° 0,18 g  $\text{SrSO}_4$ .

Deshalb erzeugt Gipslösung in Strontiumchlorid- oder -nitratlösung einen Niederschlag von Strontiumsulfat. In Gegenwart von Ammoniumsulfat (10 proz. Lösung) kann man Strontiumsulfat vollkommen ausfällen, während Calciumsulfat gelöst bleibt.

### Baryum,

Zeichen **Ba**, Atomgewicht 137,37 (O = 16), Wertigkeit 2.

Schmelzpunkt 850 bis 900°, spezifisches Gewicht 3,8.

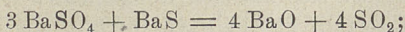
Der Name Baryum ist von seinem Hauptmineral, dem Schwerspat,  $\text{BaSO}_4$ , aus dem griechischen Wort βαρύς = schwer, abgeleitet, nachdem Scheele aus diesem Mineral die Schwererde: terra ponderosa, abgeschieden hatte. Auch der Witherit,  $\text{BaCO}_3$ , kommt für die Gewinnung der Baryumverbindungen in Betracht. Von untergeordneter Bedeutung ist das Vorkommen im Hartmanganerz, Psilomelan und in dem Silikat Harmotom.

Das Metall kann man wie das Strontium aus dem Oxyd durch Erhitzen mit Aluminium im Vakuum bei 1100° herstellen oder besser zunächst als Baryumamalgam aus heißer Chlorbaryumlösung durch Elektrolyse, sowie durch Natriumamalgam abscheiden. Erhitzt man dieses Amalgam in einem elektrisch erwärmten Rohr langsam auf 850°, so hinterbleibt 90- bis 100proz. Baryum, und bei 1150° verdampft reines Baryum und kondensiert sich als weißes Metall vom spez. Gew. 3,8, das so weich ist wie Blei, sich an der Luft sehr schnell oxydiert, Wasser und Alkohol lebhaft zersetzt.

Das Baryum reagiert wie das Calcium und Strontium mit Wasserstoff unter Bildung von  $\text{BaH}_2$ , und zwar schon bei 180°. Die Stickstoffabsorption beginnt bei 260° und führt bei 600° zum tiefschwarzen Nitrid  $\text{Ba}_3\text{N}_2$ . Dieses spaltet im Wasserstoffstrom von 300° an den Stickstoff als Ammoniak ab, und die zurückbleibende hellgelbe Verbindung bildet bei 700° mit Stickstoff das Nitrid zurück, so daß man durch abwechselndes Überleiten der beiden Gase über Baryummetall die Synthese des Ammoniaks erreicht (Dafert und Miklaucz).

Baryumoxyd,  $\text{BaO}$ , kann zum Unterschied vom Calcium- und Strontiumoxyd weder aus dem Hydroxyd noch aus dem Carbonat durch einfaches Glühen erhalten werden, weil das Baryum bedeutend stärker elektropositiv ist als diese Metalle und demgemäß seine Verbindungen erheblich beständiger sind. Glüht man aber das Carbonat mit Kohlepulver, so erfolgt unter Reduktion der Kohlensäure der Zerfall:  $\text{BaCO}_3 + \text{C} = \text{BaO} + 2\text{CO}$ .

Im elektrischen Lichtbogen kann man auch das durch teilweise Reduktion von Baryumsulfat mit Kohle erhaltene Gemisch von Sulfat und Sulfid im wesentlichen umsetzen nach



doch enthält diese Schmelze neben dem Oxyd beträchtliche Mengen von Carbide und Sulfat.

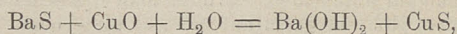


Aus dem Nitrat entsteht bei sehr starkem Glühen reines kristallines Baryumoxyd. Dieses kristallisiert in Würfeln vom spez. Gew. 5,72, vereinigt sich mit Wasser noch heftiger als Calciumoxyd und ist eines der stärksten alkalischen Trocknungsmittel (s. Darstellung von Hydrazin aus dem Hydrazinhydrat).

Das Baryumhydroxyd,  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , kristallisiert aus wässerigen Lösungen in tetragonalen Prismen, die sich in Wasser bedeutend leichter auflösen als Strontiumhydroxyd und Calciumhydroxyd. Auf 100 g Wasser werden gelöst bei 10° 2,22, bei 20° 3,48, bei 30° 5,0, bei 50° 11,8, bei 70° 32 g  $\text{BaO}$  als Hydroxyd.

Wegen dieser erhöhten Löslichkeit und wegen der sehr starken Basizität fällt die Lösung von Baryumhydroxyd aus Calcium- oder Strontiumsalzen die Hydroxyde größtenteils aus, Magnesiumhydroxyd wird vollkommen gefällt. Als Ätzbaryt- oder Barytwasser dient die Lösung vielfach im Laboratorium, weil sie mit der starken Basennatur noch die vorteilhafte Eigenschaft vereinigt, daß der Überschuß dieses Reagens durch Kohlensäure oder kohlensaures Ammonium, sowie durch Schwefelsäure als unlösliches Baryumcarbonat oder Sulfat wieder beseitigt werden kann.

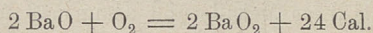
Zur Darstellung des Hydroxyds geht man nicht vom wasserfreien Oxyd aus, sondern man reduziert das Sulfat durch Glühen mit Kohle zu Baryumsulfid und kocht dieses mit Wasser und Kupferoxyd:



oder man erhitzt Schwefelbaryum wie auch Baryumcarbonat mit Wasserdampf auf Rotglut; auch kann man aus dem Sulfid wie aus löslichen Baryumsalzen mit konzentrierter Natronlauge das Hydroxyd kristallisiert abscheiden.

Baryumperoxydhydrat,  $\text{BaO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , wird aus Barytwasser durch verdünntes Wasserstoffperoxyd als kristalliner Niederschlag gefällt, während in der Kälte mit überschüssigem konzentrierten Wasserstoffperoxyd die Verbindung  $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  entsteht, die bei 30° das Monoperoxydhydrat,  $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ , hinterläßt (Riesenfeld).

Baryumperoxyd,  $\text{BaO}_2$ , wird aus Baryumhydroxyd oder Baryumcarbonat durch Erhitzen im Luftstrome bei 500 bis 550° unter 2 Atm. Überdruck dargestellt. Diese Reaktion:



entwickelt Wärme, und demnach muß die Bildung des Peroxyds um so unvollständiger sein, je höher die Temperatur gesteigert wird, und bei steigender Temperatur wieder zurückgehen. Der Dissoziationsdruck des Sauerstoffs erreicht bei 555° 25 mm Quecksilberdruck, bei 650° 65 mm, bei 720° 210 mm, bei 775° 510 mm, bei 790° 670 mm. Unter stärkerem Druck bildet sich aus den Komponenten das Peroxyd, unter geringerem Druck zerfällt das Peroxyd in Oxyd und Sauerstoff. Zur raschen Einstellung des Gleichgewichts ist die Gegenwart von etwas Wasserdampf erforderlich.



Dagegen beträgt für Calciumperoxyd (aus dem Hydrat  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  dargestellt) der Dissoziationsdruck bei  $255^\circ$  schon mehr als 190 Atm., so daß eine technische Darstellung dieses Peroxyds aus Kalk und Sauerstoff ausgeschlossen ist (Riesenfeld).

Die Bildung von Baryumperoxyd aus dem Sauerstoff der Luft bei niedriger Temperatur und erhöhtem Druck und die Abgabe von reinem Sauerstoff bei höherer Temperatur und vermindertem Druck ermöglicht die technische Darstellung von reinem Sauerstoff aus Luft; doch wird gegenwärtig hierfür die fraktionierte Destillation der flüssigen Luft meist vorgezogen.

Das Baryumperoxyd dient als sehr wirksames Oxydationsmittel bei höherer Temperatur und deshalb als Sauerstoffträger bei manchen Zündsätzen. Zur Entzündung der Gemische aus Aluminiumgrieß und Eisenoxyd oder anderen Oxyden hat sich Baryumperoxyd, 15 Tle., mit Magnesiumpulver, 2 Tln., durch Kollodiumlösung geformt und an einem Magnesiumband befestigt, als Zündkirsche sehr gut bewährt. Auch Gemische mit rotem Phosphor, Schwefel oder Schwefelantimon brennen lebhaft ab und werden bisweilen als Köpfchen an Streichhölzern verwendet.

Mit konzentrierter Schwefelsäure entwickelt das Baryumperoxyd ozonreichen Sauerstoff, verdünnte Schwefelsäure fällt Baryumsulfat und macht Wasserstoffperoxyd frei. Dieses stellt man aber meist mit Hilfe von Kieselflußsäure dar, weil das Baryumfluorsilikat,  $\text{BaSiF}_6$ , leichter filtrierbar ist als das in der Kälte gefällte Baryumsulfat. So kommt es, daß käufliches Wasserstoffperoxyd öfters Kieselflußsäure enthält, was für den Gebrauch in der Medizin und für analytische Zwecke wohl zu beachten ist.

Die Salze des Baryums, namentlich das Chlorid, färben die Flamme eines Bunsenbrenners gelbgrün (s. die Spektraltafel). Baryumchlorat, Baryumnitrat und auch Baryumcarbonat dienen im Gemenge mit Schwefel oder Schellack und Kaliumchlorat für grünes bengalisches Feuer.

Alle in Wasser oder in der verdünnten Salzsäure des Magens löslichen Baryumsalze sind starke Gifte. Die tödliche Dosis von Chlorbaryum liegt (im Magen aufgenommen) bei 0,1 g für 1 kg Körpergewicht; es erfolgt Durchfall, Muskeler schlaffung und Lähmung. Deshalb muß das für Röntgenaufnahmen des Darmkanals dienende Baryumsulfat völlig frei von Chlorbaryum oder Baryumcarbonat sein. Letzteres dient, mit Zwiebeln und etwas Speck erwärmt, zum Vertilgen von Ratten und Mäusen.

Baryumchlorid,  $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , wird aus Schwefelbaryum durch Umsetzung mit Salzsäure oder mit Magnesiumchloridlösung dargestellt, schmilzt wasserfrei bei  $960^\circ$  unter geringer Zersetzung durch den Wasserdampf der Luft. 100 g Wasser lösen bei  $10^\circ$  33,3, bei  $20^\circ$  35,7, bei  $100^\circ$  58,8 g  $\text{BaCl}_2$ . In Lösungen von Chloriden, z. B. Natriumchlorid oder Salzsäure, wird die Löslichkeit durch Zurückdrängung der Dissoziation vermindert, und zwar durch starke Salzsäure von 30 Proz. so weit, daß man hierdurch Baryumchlorid fast vollständig vom Calciumchlorid und Magnesiumchlorid trennen kann.



Baryumchlorat,  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wird aus heißem Barytwasser durch Sättigen mit Chlorgas neben Baryumchlorid erhalten oder aus Kaliumchlorat durch Fällen des Kaliums mit schwefelsaurem Ammonium und Alkohol und Umsetzen der Lösung von Ammoniumchlorat mit Chlorbaryum dargestellt. Es löst sich bei  $20^\circ$  zu 37 Tln. wasserfreien Salzes auf 100 Tle. Wasser, zerfällt oberhalb  $310^\circ$  in Perchlorat und Chlorid und dient als Zusatz zu Feuerwerksmischungen für Grünfeuer sowie zur Darstellung wässriger Chlorsäurelösungen durch Fällung des Baryums mittels Schwefelsäure.

Baryumnitrat,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , aus Baryumhydroxyd, -carbonat oder -sulfid mit verdünnter Salpetersäure dargestellt, ist in Wasser nur mäßig löslich: auf 100 g Wasser bei  $10^\circ$  7,0, bei  $20^\circ$  9,2, bei  $30^\circ$  11,6, bei  $100^\circ$  34,2 g  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Durch Salpetersäure oder Alkohol wird das Salz fast vollständig gefällt. Es schmilzt bei  $593^\circ$  und dient zur Darstellung von Grünfeuer sowie wegen seiner verhältnismäßig geringen Empfindlichkeit als Sauerstoffträger bei Brand- und Sprengmischungen.

Baryumsulfat,  $\text{BaSO}_4$ , kommt als Schwerspat vom spez. Gew. 4,49 in großen rhombischen Tafeln kristallisiert vor und ist, wie schon erwähnt, das Ausgangsmaterial für die Darstellung der übrigen Baryumverbindungen. Wasser von  $18^\circ$  löst nur 2,4 mg  $\text{BaSO}_4$  auf 1 Liter. Durch Sulfate oder Baryumsalze wird diese sehr geringe Löslichkeit noch weiter vermindert, so daß man aus verdünnter Schwefelsäure oder Sulfatlösungen die Schwefelsäure durch Chlorbaryumlösung und umgekehrt aus dieser durch verdünnte Schwefelsäure das Baryum quantitativ fällen kann. Bei dieser wichtigen analytischen Methode ist indes zu beachten, daß bei gewöhnlicher Temperatur gefälltes Baryumsulfat so feinpulverig ist, daß es durch die Filter läuft, und man muß, um einen gut abfiltrierbaren Niederschlag zu erhalten, siedend heiß aus verdünnt saurer Lösung fällen. Durch Erwärmen mit Ammoniumacetatlösung von ungefähr 10 Proz. geht feinpulveriges Baryumsulfat in größere Kristalle über. Verdünnt man danach mit Wasser, so ist das Baryumsulfat leicht quantitativ abzufiltrieren.

Feinpulveriges Baryumsulfat dient unter dem Namen Permanentweiß oder blanc fixe als weiße Anstrichfarbe sowie mit Papierbrei gemischt zur Herstellung von Kartons und Visitenkarten.

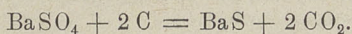
Große Kristalle von Baryumsulfat erhält man durch Umkristallisieren aus geschmolzenem Baryumchlorid oder Natriumsulfat. Beide lösen bei  $1100^\circ$  mehr als 10 Proz.  $\text{BaSO}_4$  auf und scheiden beim Erkalten lange Tafeln ab, die mit natürlichem Schwerspat übereinstimmen.

Aus der Größe von in der Natur anzutreffenden Kristallen sehr schwer löslicher Verbindungen, wie Baryumsulfat oder Calciumcarbonat sowie vieler Sulfide der Schwermetalle, hat man öfters den irrümlichen Schluß gezogen, diese Kristalle seien aus den infolge der Schwerlöslichkeit äußerst verdünnten Lösungen im Laufe ungeheurer Zeiträume entstanden; doch hat man neuerdings am Baryumsulfat nachgewiesen, daß in wenigen Jahrzehnten große Kristalle sich bilden können, wenn Lösungen von Baryumchlorid mit Alkalisulfat- oder Gipslösungen durch Diffusion sich nur allmählich vereinigen, so daß nur an der Grenzfläche, nicht im Innern der Lösungen, der Umsatz erfolgt.

Baryumsulfat schmilzt nach Doeltz erst bei  $1580^\circ$ . Der Zerfall in Oxyd, Schwefeldioxyd und Sauerstoff findet von  $1600^\circ$  an in er-



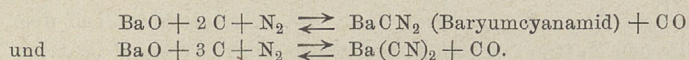
heblichem Maße statt. Kieselerde treibt aus Baryumsulfat bei 1000° die Schwefelsäure aus unter Bildung von Silikaten, Eisenoxyd ebenfalls bei 1000° unter Bildung von Baryumferrit; Kohle reduziert schon bei 600° nach:



Auch das Kieselfluorbaryum,  $\text{BaSiF}_6$ , ist in Wasser so schwer löslich, daß man mittels wässriger Kieselflußsäure aus Baryumverbindungen die betreffende Säure frei machen kann (s. bei Baryumperoxyd).

Baryumcarbonat,  $\text{BaCO}_3$ , kommt als Witherit in glänzenden rhombischen Kristallen vor und wird gleich dem Calcium- und Strontiumcarbonat aus Baryumsalzlösungen durch Ammoncarbonat gefällt. Gegen Glühhitze ist es viel beständiger als die anderen Erdalkalicarbonate, wird aber in Gegenwart von Kohle unter Reduktion der Kohlensäure in das Oxyd übergeführt.

Baryumcyanid,  $\text{Ba(CN)}_2$ , entsteht außer durch Sättigen von Baryumhydroxyd mit Blausäure auch beim Glühen von Baryumoxyd mit Kohle im Stickstoffstrom nach den umkehrbaren Reaktionen:



Man gelangt bei 1100° schon nach zwei Stunden zu einer Mischung, die über 45 Proz. Baryum an Stickstoff gebunden hält. Eine intermediäre Bildung von Baryumcarbid kommt hierbei nicht in Frage, weil aus Baryumoxyd und Kohle im Vakuum bei 1200° höchstens 8 Proz. Carbid entstehen. Im elektrischen Ofen wird das Baryumcarbid,  $\text{BaC}_2$ , ebenso wie das Calciumcarbid erhalten; es absorbiert bei heller Glut noch leichter als dieses den Stickstoff unter Bildung von Baryumcyanid und Baryumcyanamid.

### Beryllium,

Zeichen **Be**, Atomgewicht 9,1 ( $\text{O} = 16$ ); Wertigkeit 2.

Schmelzpunkt gegen 1300°, Siedepunkt oberhalb 1900°, in Wasserstoffgas von 5 mm Druck schon bei 1530° destillierbar, spezifisches Gewicht bei 20° = 1,84, Härte 6 bis 7.

Beryllium bildet einen wesentlichen Bestandteil einiger Edelsteine, wie des Beryll,  $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ , der, opak undurchsichtig, bisweilen meterhohe dicke hexagonale Prismen bildet und sich außer am Ural auch bei Bodenmais im bayrischen Wald findet. Durch einen Gehalt von etwa 0,3 Proz. Chromoxyd grün gefärbt, erscheint der Beryll als Smaragd, der im Glimmerschiefer nicht selten vorkommt, aber meist durch Spalten, Risse und eingewachsene Glimmerplättchen für Schmucksteine entwertet ist. Hellbläulichgrüner Beryll wird als Aquamarin bezeichnet. Chrysoberyll,  $(\text{AlO}_2)_2\text{Be}$ , ist in einer von Grün nach Rot schillernden Form als wertvoller Edelstein unter dem Namen Alexandrit bekannt. Der Phenakit,  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ , hat seinen Namen von der dem Quarz täuschend ähnlichen Kristallform. Außerdem enthalten Beryllium die Silikate Euklas und Gadolinit, letzterer neben seltenen Erden.



Reines Berylliummetall wurde erst von Fr. Fichter dargestellt durch Elektrolyse einer Schmelze aus 1 Mol Natriumfluorid und 2 Mol Berylliumfluorid in einem Nickeltiegel mit Kohlenanode. Nach dem Erkalten wird mit Wasser ausgezogen und das schön kristallisierte Metall in Äthylenbromid zentrifugiert, wobei die oxydischen Beimengungen niederfallen und die reinen Berylliumkriställchen oben schwimmen.

Da die oberflächliche Oxydhaut das Zusammenfließen des Metalles beim Schmelzen hindert, preßt man die Kriställchen zu kleinen Zylindern und schmilzt diese in einer Wasserstoffatmosphäre.

Das Beryllium ist silberweiß, spröde und zerfällt beim Hämmern, wird aber bei höherer Temperatur duktil. Gegen Wasser, Kalilauge und konzentrierte Salpetersäure ist das Metall durch eine dünne Oxydhaut geschützt, während verdünnte Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur lösen (s. das ähnliche Verhalten bei Aluminium).

Über die Wertigkeit des Berylliums und damit über seine Stellung im System der Elemente war man längere Zeit im Zweifel, weil aus der spezifischen Wärme  $= 0,41$  bei 0 bis  $100^{\circ}$  nach der Regel von Dulong und Petit das Atomgewicht zu  $6,4:0,41 = 15,6$  folgt und mit dem aus der Analyse des Chlorids gefundenen Äquivalentgewicht  $= 4,55$  daraus die Wertigkeit zu  $15,6:4,55 =$  höher als 3 sich ableiten würde. Danach müßte man das Beryllium zu den drei- oder zu den vierwertigen Elementen stellen. Aber, wie im allgemeinen Teil über den metallischen Zustand schon betont worden ist, versagt die Regel von Dulong und Petit bei den Elementen mit niedrigem Atomgewicht und die Dampfdichte vom Berylliumchlorid ergab mit Bestimmtheit die Formel  $\text{BeCl}_2$  mit zweiwertigem Beryllium.

Wie das Lithium nach vielen Eigentümlichkeiten aus der Reihe der Alkalimetalle heraus zur Gruppe der Erdalkalimetalle überleitet, so zeigt das Beryllium, obwohl es zu den Erdalkalimetallen gehört, manche Übereinstimmung mit den Elementen der dreiwertigen Erdmetalle, insbesondere mit dem Aluminium. So ist, abgesehen von der Ähnlichkeit der freien Metalle, das Berylliumchlorid gleich dem Aluminiumchlorid in der Hitze leicht flüchtig, und das Hydroxyd ist ebenso wie das des Aluminiums ein voluminöser gequollener Niederschlag, der aus den Salzlösungen durch Ammoniak vollkommen gefällt wird und sich in Kalilauge oder Natronlauge auflöst. Zum Unterschied von der Tonerde wird das Berylliumhydroxyd durch Ammoniumcarbonat gelöst und auf diese Weise abgetrennt. Beim Schmelzen eines Gemisches von Berylliumoxyd und Tonerde mit Soda und Ausziehen mit Wasser bleibt Berylliumoxyd zurück, während Natriumaluminat in Lösung geht.

Mit Stickstoff verbindet sich das Beryllium bei  $1000^{\circ}$  zum Nitrid  $\text{Be}_3\text{N}_2$ , einer farblosen, sehr harten Substanz, die durch heißes Wasser in das Hydroxyd und Ammoniak gespalten wird.

Das Beryllloxyd,  $\text{BeO}$ , ist ein weißes, sehr schwer schmelzbares, äußerst leichtes Pulver; das basische Carbonat ist so voluminös und locker, daß es beim geringsten Luftzug massenhaft verstäubt.

Die Salze, wie z. B. das Sulfat  $\text{BeSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ , reagieren in wässriger Lösung infolge beträchtlicher Hydrolyse wie die Aluminiumsalze sauer, schmecken aber auffallend süß, so daß die ältere, noch heute in Frankreich übliche Bezeichnung Glucinium berechtigt ist.



Merkwürdigerweise ist das von Urbain und Lacombe aus Berylliumhydroxyd und Eisessig dargestellte Acetat  $\text{Be}_4\text{O} \cdot \text{Ac}_6$  (reguläre Oktaeder) in organischen Lösungsmitteln leicht löslich und bei 110 bis 120° unzersetzt sublimierbar. An Stelle der früheren Auffassung als basisches Acetat formuliert B. Glaßmann dieses als normales Berylliumsalz einer anhydriischen Hexaorthoessigsäure. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140° entsteht das normale kristallisierte Acetat  $\text{Be}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ . Dieses ist in Wasser, Essigsäure, Alkoholen usw. kaum löslich; beim trockenen Erhitzen oder Kochen mit Eisessig entsteht wieder das Acetat  $\text{Be}_4\text{O} \cdot \text{Ac}_6$  (H. Steinmetz).

Auch das Berylliumformiat,  $\text{Be}(\text{CHO}_2)_2$ , liefert nach S. Tanatar beim Erhitzen unter vermindertem Druck ein weißes Sublimat von basischem Formiat,  $\text{Be}_4\text{O}(\text{CHO}_2)_6$ , das mit Wasser einen dicken Gummi bildet, der nach dem Eintrocknen unzersetztes basisches Formiat sublimieren läßt.

Ferner bildet das Berylliumoxyd wie die Oxyde der seltenen Erden mit Acetylaceton,  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ , eine sublimierbare, in Äther und Schwefelkohlenstoff lösliche Verbindung, deren Molekulargewicht die Zweiwertigkeit des Berylliums bestätigt (W. Biltz).

Mit dem eigentümlichen Verhalten des Berylliumoxyds gegen organische Säuren steht wohl auch die Beobachtung im Zusammenhang, daß Berylliumoxyd bei 310° Dämpfe von Alkoholen und Säuren sehr schnell und vollständig katalytisch in die betreffenden Ester überführt (O. Hauser).

### III. Gruppe:

## Erdmetalle.

Diese Gruppe umfaßt außer Aluminium auch die Metalle, deren Oxyde als seltene Erden bezeichnet werden. Die hierher gehörigen Metalle haben niedriges spezifisches Gewicht, verbinden sich mit Sauerstoff und anderen elektronegativen Elementen unter bedeutender Wärmeentwicklung und bilden erdige, sehr schwer schmelzbare Oxyde von meist nur schwacher Basizität.

### Aluminium, Zeichen Al,

Atomgewicht 27,1 (O = 16), Wertigkeit 3.

Schmelzpunkt 657°, spezifisches Gewicht bei 20° 2,70.

**Vorkommen.** Aluminium ist in Form seiner oxydischen Verbindungen eines der am weitesten verbreiteten Elemente; es bildet 7,3 Proz. der uns bekannten Erdoberfläche, besonders als Feldspat,  $\text{Si}_3\text{O}_8\text{AlK}$ , und dessen Verwitterungsprodukt Kaolin oder Porzellanton,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ferner als Hornblende, Augit, Turmalin, gewisse Glimmerarten und Kalkton- oder Eisentongranat. Aluminiumoxyd,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , findet sich kristallisiert als Korund, durch Chromoxyd rot gefärbt als Rubin, durch Titan und Eisen blau gefärbt als Saphir in rhomboedrischen Kristallen oder in dichten Massen als Schmirgel. Als kristallisiertes Hydrat  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tritt der Diaspor auf, sowie der Hydrargillit,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Der technisch wichtige Bauxit,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , nähert sich mit steigendem Gehalt an Eisenoxyd dem Toneisenstein. Chrysoberyll,  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ , und Spinell,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , enthalten die Tonerde als sauren



Bestandteil. Der Kryolith oder Eisstein von Grönland ist ein Fluorosalz,  $\text{AlF}_6\text{Na}_3$ . Türkis ist basisches Tonerdephosphat und durch Kupferphosphat blau bis grün gefärbt.

Der Name Aluminium stammt von dem altbekannten Alaun, dem alumen der Römer ab. Die Darstellung des Metalles erfordert große Energiemengen, weil die Bildungswärme des Oxyds  $\text{Al}_2\text{O}_3$  für 1 Mol = 102,2 g 380 bis 390 Cal. und die von 1 Mol Aluminiumchlorid,  $\text{AlCl}_3$  = 133,6 g 162 Cal. beträgt.

Um diese Verbindungen zu reduzieren, können nur die energischsten Vorgänge in Betracht kommen, wie zunächst die schon von Wöhler (1828) untersuchte Einwirkung von Natrium auf wasserfreies Aluminiumchlorid, wobei pulverförmiges Aluminium erhalten wurde. 1845 wurde dann zuerst kompaktes Aluminium dargestellt, das als „Silber aus Ton“ großes Aufsehen erregte, so daß Kaiser Napoleon III. (1854) Sainte-Claire-Deville beauftragte, dieses Metall in größerem Maßstabe darzustellen, wozu in erster Linie die Beschaffung von metallischem Natrium vervollkommenet werden mußte, was in dem Verfahren von Netto (s. bei Natrium) einen gewissen Abschluß fand. Der Preis für das so dargestellte Aluminium sank zwar von 2400  $\text{M}$  für 1 kg (1855) auf 300  $\text{M}$  (1856) und 50  $\text{M}$  (1889), blieb aber für eine Massenverwendung des Metalles viel zu hoch, und zwar aus dem Grunde, weil 23 g Natrium im günstigsten Falle nur 9 g Aluminium liefern können nach der Gleichung:  $\text{AlCl}_3 + 3\text{Na} = \text{Al} + 3\text{NaCl}$ .

Als aber in den neunziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts die elektrische Energie im größten Maße zur Verfügung stand, ging man zu der schon von Bunsen (1854) gefundenen elektrolytischen Darstellung über und verbesserte diese noch wesentlich dadurch, daß man an Stelle einer Aluminiumchlorid-Chlornatriumschmelze die Lösung von Tonerde in Kryolith,  $\text{AlF}_6\text{Na}_3$ , zwischen Kohleelektroden elektrolysierte. Hierbei wird im wesentlichen das Aluminiumoxyd in das Metall und Sauerstoff zerlegt, der an der Anode die Kohle zu Kohlenoxyd verbrennt. Nebenher bilden sich dort aber auch nicht unbedeutliche Mengen von Kohlenstofffluorid, die bis jetzt ungenützt entweichen. Nach Maßgabe der Metallabscheidung gibt man zu der Kryolithschmelze neue Mengen Tonerde hinzu, die aus Bauxit durch Entwässern erhalten wird.

Die Fig. 106 zeigt den im wesentlichen auch heute noch verwendeten Elektrolysierofen von Héroult. + bedeutet die aus Kohlestäben zusammengesetzte stellbare Anode, — die aus Graphitplatten bestehende Kathode, in deren Höhlung sich die Schmelze befindet. Unten wird das geschmolzene Aluminium abgelassen, oben die Tonerde nachgefüllt.

Wegen des sehr kleinen Äquivalentgewichts = 9,03 und der großen Verbindungsenergie erfordert das Aluminium sehr bedeutende elektrische Energie, so daß die Darstellung nur bei billigen Wasserkraften, wie am Rheinfall oder Niagarafall, lohnend ist. Man arbeitet meist mit 5 bis 6 Volt Spannung und Stromstärken von 5000 bis 6000 Amp. und verbraucht für 1 g Aluminium 4,2 Amperestunden und für 1 kg Aluminium 31 el. PS-Stunden, bei einer Stromausbeute von ungefähr 70 Proz.

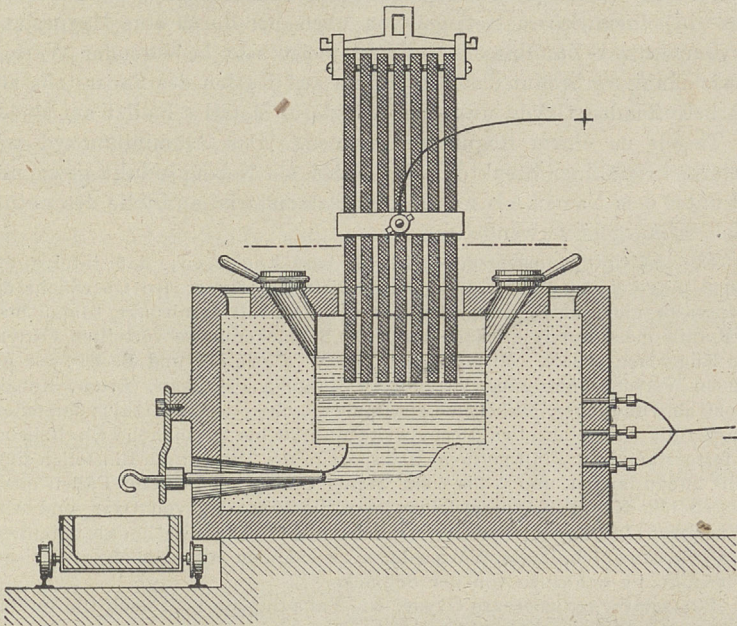
Die Welterzeugung an Aluminium betrug 1904: 9300 t, 1905: 11500 t, 1906: 14500 t, 1907: 18400 t, 1908: 18600 t, 1909: 24200 t, 1910: 34000 t (wovon die Vereinigten Staaten 11000, Deutschland, Österreich und die Schweiz 7000 t lieferten), 1912: 61100 t.

Die Selbstkosten beliefen sich für die British-Aluminium Co. auf 1350  $\text{M}$  für 1 t (1911). Der offizielle Verkaufspreis des Aluminiumsyndikats war für 1912 zu 162  $\text{M}$  für 100 kg festgesetzt.



Aluminium ist ein silberweißes, glänzendes Metall, das wegen seines geringen spezifischen Gewichts und seiner dem Kupfer gleichkommenden Festigkeit  $= 25 \text{ kg/qmm}$  zu leichteren Geräten und Konstruktionen neuerdings vielfache Verwendung gefunden hat. Legierungen mit Magnesium (s. dort), wie Magnalium und Leichtmetall, sind noch leichter und härter als reines Aluminium. Die elektrische Leitfähigkeit ist viermal größer als die von Eisen und erreicht etwas mehr als die Hälfte von der des Kupfers, weshalb in Amerika vielfach Aluminium statt

Fig. 106.



Darstellung von Aluminium im Ofen von Héroult.

Kupfer zu Leitungsdrähten dient. Legierungen von Kupfer mit Aluminium sind als Aluminiumbronzes wegen ihrer Elastizität und stahlartigen Festigkeit für Wagebalken im Gebrauch. Infolge seiner dem Silber und Gold nahekommenden Dehnbarkeit läßt sich das Aluminium zu feinsten Drähten ausziehen und zu dünnsten Blättern aushämmern und walzen. Dieses Blattaluminium dient vielfach zu Verzierungen, zumal da es im Gegensatz zum echten Blattsilber gegen Schwefelwasserstoff unempfindlich ist. Zu feinen Flittern zerrieben, kommt Blattaluminium als Aluminiumpulver, fälschlicherweise auch Aluminiumbronze genannt, in den Handel, um im Öl- oder Lackanstrich eiserne Gegenstände gegen Rost zu schützen.

Der größte Teil des Aluminiums wird in der Eisen- und Stahlindustrie verwendet, weil ein Zusatz von 0,1 bis 1,5 auf 1000 Tle. das



geschmolzene Eisen vollkommen von Oxydul befreit und einen dichten, blasenfreien Guß ermöglicht.

Von H. Goldschmidt wurde Aluminiumgrieß in die Metallurgie eingeführt zur Reduktion von Mangan- und Chromoxyd zu metallischem reinen Mangan und Chrom, die mittels Kohle nicht in brauchbarer Form erhalten werden. Dieses Goldschmidtsche Verfahren, das auch auf andere schwer reduzierbare Metalloxyde Anwendung gefunden hat, beruht auf der den meisten Metalloxyden weit überlegenen Bildungswärme des Aluminiumoxyds. Man mischt das Oxyd mit der dem Sauerstoffgehalt entsprechenden Menge Aluminiumgrieß und zündet die Masse in einem Schamottetiegel von oben her durch eine Magnesium-Baryumperoxyd-Zündkirsche. Unter meist sehr bedeutender Wärmeentwicklung verbrennt das Aluminium auf Kosten des Sauerstoffs aus dem betreffenden Oxyd, und das reduzierte Metall schmilzt am Boden des Tiegels zu einem Regulus zusammen. Das Aluminiumoxyd von blättrig kristalliner Struktur wird dabei als Nebenprodukt gewonnen und unter dem Namen Alundum als Härtematerial an Stelle des natürlichen Schmirgels verwendet.

Für Laboratoriumsversuche ist zu berücksichtigen, daß infolge der kleinen umgesetzten Mengen und der verhältnismäßig großen Oberfläche die Temperatur nicht hoch genug steigt bzw. zu schnell herabsinkt, so daß man die Metalle meist nur in kleinen, durch die Schlackenmasse verteilten Flittern oder Kügelchen erhält. Mittels einer von W. Prandtl und B. Bleyer gegebenen Versuchsanordnung lassen sich Vanadin, Mangan, Eisen, Kobalt, Chrom als rundlicher, einheitlich zusammengeschmolzener Regulus darstellen. Hierzu füllt man eine etwa 15 cm weite und 20 bis 25 cm hohe Blechbüchse mit festgestampftem Flußspatmehl und spart in der Mitte durch Einstellen eines 15 bis 20 cm langen und 4 bis 5 cm weiten Glaszylinders beim Füllen einen zylindrischen Raum aus, in welchem man die Mischung von Oxyd und Aluminiumgrieß festdrückt, um sie danach mittels Zündkirsche abzubrennen. Das Flußspatmehl hält die Wärme besser zusammen als ein Schamottetiegel und reinigt die Schmelze von der Schlacke.

Für schwer reduzierbare Oxyde, wie Vanadinpentoxyd, auch Chrom und Mangan, mischt man dem Aluminiumgrieß das gleiche bis doppelte Gewicht Calciumspäne bei und verwendet von dem Metallgemisch die dem Sauerstoffgehalt des Oxyds entsprechende Menge.

Als Thermit dient nach Goldschmidt eine Mischung von Aluminiumgrieß mit Hammerschlag,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , um, mittels Zündkirsche gezündet, in wenigen Sekunden reines Eisen in weißglühend flüssiger Form auszuschmelzen, das dann zum Schweißen und Verbinden von Eisenteilen gebraucht wird.

Ein Gemisch von 54 g Aluminiumgrieß mit 160 g Eisenoxyd setzt sich nach der Gleichung:  $2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe} + 200\text{ Cal.}$  in zwei bis drei Sekunden um. Zur Vorführung durchbohrt man den Boden eines Schamottetiegels (zu ungefähr 1 cm Durchmesser des Loches) und deckt diese Öffnung mit einem Stück Weißblech zu. Der Tiegel wird an einem eisernen Ring von Stativen gehalten und darunter ein schräg gestelltes dickes Eisenblech in einem großen Sandbad angebracht. Dann füllt man den Tiegel mit 1 bis 2 kg Thermit und



brennt diesen mit einer Zündkirsche ab. Das geschmolzene Eisen schmilzt das Blech durch und fließt aus der unteren Öffnung des Tiegels als blendend weißglühende Flüssigkeit ab.

Gemische von Aluminiumpulver und Kupferoxyd brennen mit explosionsartiger Schnelligkeit und so gewaltiger Wärmeentwicklung, daß fast alles Kupfer verdampft.

Daß trotz der sehr großen Verbrennungsenergie kompaktes Aluminium, als Blech oder Draht in eine Flamme gehalten, nicht brennt, hat seinen Grund in der sehr bedeutenden Wärmeleitfähigkeit des Metalles, wodurch die oberhalb des Schmelzpunktes liegende Entzündungstemperatur unter diesen Umständen nicht erreichbar wird. Hält man aber Blattaluminium oder bläst man Aluminiumpulver in eine Flamme, so verbrennen sie mit blendend weißem Licht, ähnlich wie Magnesium, zum Oxyd. Deshalb dient Aluminiumpulver auch als Zusatz zu Leuchtmassen aus Salpeter oder Chlorat und Schwefel.

Bei gewöhnlicher und bei mittleren Temperaturen ist das Aluminium gegen Luft und Wasser sehr beständig, weil eine dünne Haut von Oxyd dem Zutritt dieser Stoffe wehrt. Als Anode in Natriumbicarbonatlösung leistet diese Oxydschicht dem Stromdurchgang großen Widerstand, während dasselbe Metall als Kathode den Strom fast ungehindert durchläßt. Man kann so mittels zweier Aluminiumzellen Wechselstrom in Gleichstrom überführen (Graetz).

Salzsäure, verdünnte Laugen und Kochsalzlösungen greifen Aluminium sichtbar an, und zwar um so schneller, je weniger rein das Metall ist. Insbesondere ein Gehalt an Eisen und Kupfer vermindert die Widerstandsfähigkeit des Metalles. Verdünnte organische Säuren, wie Essigsäure und Citronensäure, lösen Aluminium erst bei 100° mit merklicher Geschwindigkeit auf. Salpetersäure greift zwar weder in konzentrierter noch in verdünnter Form bei gewöhnlicher Temperatur an, aber beim Siedepunkt erfolgt lebhafte Oxydation.

Diese Reaktionsfähigkeit schränkt die Verwendbarkeit des Aluminiums zu Geräten wesentlich ein, und namentlich die Empfindlichkeit gegen Salzwasser und demgemäß auch gegen Meerwasser schließt die Möglichkeit aus, das Aluminium zum Bau von Schiffen zu verwenden.

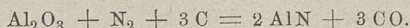
Ganz besonders auffällig wirkt Quecksilberchloridlösung auf das Aluminium. Es bildet sich zunächst ein dünner Belag von Quecksilber auf dem Metall, und dieses ist dadurch derart aktiviert, daß Wasser lebhaft zersetzt wird. Das aktivierte Aluminium dient zum Trocknen von Alkohol und Äther und in Gegenwart von Wasser als Reduktionsmittel, indem der naszierende Wasserstoff auch bei neutraler Reaktion zur Wirkung gebracht werden kann (H. Wislicenus).

Aluminiumnitrid,  $AlN$ , entsteht aus Aluminiumpulver und Stickstoff bei 740° als bläulichgraues Pulver, das mit Wasser nur langsam in Aluminiumhydroxyd und Ammoniak übergeht, in Gegenwart von Alkali aber schnell in diesem Sinne reagiert. Zur Darstellung von Aluminiumnitrid bringt man einen Kohlezylinder in Aluminiumpulver, das sich in einem Schamottetiegel befindet. Das Ganze wird mit einer Glocke bedeckt, durch die Stickstoff



strömt. Erhitzt man nun die Kohle durch einen Widerstandsdraht zur Rotglut, so beginnt die Nitridbildung und schreitet dann als exotherme Reaktion durch die ganze Masse fort (F. Ruß).

Nach dem von Serpek zur Ammoniakdarstellung in die Technik eingeführten Verfahren entsteht Aluminiumnitrid aus Aluminiumoxyd und Kohle im Stickstoffstrom oberhalb 1400° nach:



Leitet man dann Wasserdampf über das Nitrid, so entweicht Ammoniak, und das Aluminiumoxyd wird für erneute Nitridbildung wieder zurückerhalten.

Aluminiumcarbid,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , entsteht aus Kohle und Tonerde etwas unterhalb 2000° und tritt deshalb als Nebenprodukt bei der elektrolytischen Darstellung des Metalles auf. Diese im reinen Zustande hellgelbe Verbindung zerfällt oberhalb 2000° unter Graphitabscheidung und liefert mit Wasser Methan:  $\text{Al}_4\text{C}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CH}_4$ .

Meist enthält dieses Methan noch Ammoniak und Wasserstoff infolge der Verunreinigung des Carbids durch metallisches Aluminium und durch Nitrid.

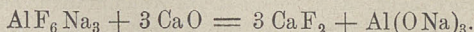
Aluminiumoxyd, Tonerde,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , kommt als farbloser bis gelber Korund, als roter Rubin und blauer Saphir in hexagonalen Kristallen von der Härte 9 und dem spez. Gew. 4 natürlich vor.

Diese früher sehr teuren Edelsteine sind durch die Verfahren von Verneuil und Miethe neuerdings künstlich dargestellt worden, und zwar in solcher Größe und Reinheit, daß die natürlichen Steine sich nur durch ihre Fehler von den künstlichen unterscheiden lassen.

Aluminiumoxyd schmilzt bei 2010° (Ruff) und erstarrt beim Erkalten zu blätterigen Massen, wie die Abfälle des Goldschmidtschen Verfahrens zeigen. Um nun schleifbare massive Steine zu erhalten, läßt man das Pulver (für Korund reines Aluminiumoxyd, für Rubin dieses mit 0,2 bis 0,3 Proz.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , für Saphir mit 0,1 bis 0,2 Proz. Titanoxyd und etwas Eisenoxyd) durch einen Knallgas- oder elektrischen Flammenbogen auf die Spitze eines kleinen Tonerdekegels fallen, wo sich die Tröpfchen des geschmolzenen Oxyds zu einem kegelförmigen Schmelztropfen ansammeln, der merkwürdigerweise nicht amorph erstarrt, sondern einen optisch einheitlichen Kristall mit zumeist äußerlich sichtbarer hexagonal-prismatischer Umgrenzung bildet, der öfters interessante Zwillingsbildung zeigt.

Gemeiner Korund ist durch Eisenoxyd undurchsichtig gefärbt und dient, ebenso wie der Schmirgel und die Abfälle des Thermitverfahrens, als Schleif- und Poliermittel.

Amorphe Tonerde wird aus Bauxit durch Schmelzen mit Soda, Lösen des Natriumaluminats in Wasser und Fällern mittels Kohlensäure als rein weißes Pulver dargestellt, das beim Glühen das wasserfreie Oxyd hinterläßt; desgleichen aus Kryolith durch Glühen mit Calciumcarbonat oder Ätzkalk, wobei zunächst gleichfalls Natriumaluminat entsteht nach:



Sehr poröses und aufsaugungsfähiges Aluminiumoxyd hinterbleibt beim Glühen der aus amalgamiertem Aluminium unter Wasser gewachsenen Fasertonerde.



Befeuchtet man Tonerde mit Kobaltnitratlösung und glüht danach im Porzellantiegel mit einem Teclubrenner, so hinterbleibt das Kobaltoaluminat,  $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , als schön blaues Pulver, das unter dem Namen Thenardsblau als Malerfarbe dient. Verdünnte Säuren greifen diese Verbindung nicht an, so daß man einen Überschuß von Kobaltoxyd hierdurch entfernen kann.

Ein grünes Kobaltaluminat,  $4 \text{CoO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$ , erhielt Hedvall aus einer Tonerdekaliumchloridschmelze beim Erhitzen auf  $1100^\circ$  nach reichlichem Zusatz von Kobaltoxyd.

Wie aus diesen Reaktionen hervorgeht, zeigt die Tonerde die Fähigkeit, gegen basische Oxyde als Säureanhydrid zu wirken unter Bildung von Aluminaten. Hierher gehören auch die in der Natur vorkommenden, teilweise als Edelsteine geschätzten, regulär kristallisierten Spinelle, wie  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ .

In Wasser löst sich die Tonerde nicht auf, nach starkem Glühen wird sie auch von Mineralsäuren nicht angegriffen. Beim Abrauchen mit Schwefelsäure erfolgt langsame Salzbildung; rascher bringt man die Tonerde als Sulfat in Lösung nach dem Schmelzen mit Natriumbisulfat.

Wasserhaltige Tonerde, meist Aluminiumhydroxyd genannt, fällt aus den Lösungen von Tonerdesalzen auf Zusatz von Ammoniak oder Alkalien als zunächst durchscheinender, sehr voluminöser, gallertartiger Niederschlag aus, der, wie die gefällte Kieselsäure, sehr große Mengen Wasser aufgesaugt, adsorbiert, enthält und dieses beim Trocknen allmählich verliert, ohne ein bestimmtes Hydrat zu bilden. Doch kommen solche in der Natur in kristallisiertem Zustande vor als Hydrargillit,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , und Diaspor,  $\text{AlO}(\text{OH})$ .

In Kalilauge oder Natronlauge löst sich die gefällte wasserhaltige Tonerde bei gewöhnlicher Temperatur zu Aluminaten,  $\text{Al}(\text{ONa})_3$  oder  $\text{AlO}_2\text{Na}$ , auf, desgleichen wird der Bauxit gelöst, und man kann aus der an Tonerde gesättigten Lösung durch Einrühren von kristallisierter wasserhaltiger Tonerde, wie Hydrargillit, den größten Teil der gelösten Tonerde als sehr reines Hydroxyd abscheiden, weil eine Lösung, die mit amorphem Aluminiumhydroxyd im Gleichgewicht ist, in bezug auf die schwerlösliche kristallisierte Form übersättigt sein muß.

Hydroxylreiche organische Verbindungen, zumal Weinsäure, verhindern infolge von Komplexbildung die Fällung des Aluminiumhydroxyds durch Ammoniak.

Erwärmt man die aus  $100 \text{ g AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  durch Ammoniak gefällte und mit Wasser tagelang ausgewaschene wasserhaltige Tonerde längere Zeit mit einer Lösung von 4 cem Eisessig auf 100 cem Wasser, so bildet sich eine milchweiße, sehr beständige Lösung von kolloider Tonerde.

Behandelt man frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd mit Lösungen von Aluminiumchlorid oder Acetat, so geht basisches Tonerdesalz in Lösung, und hieraus kann man durch Dialyse (s. bei Kieselsäure) Chlorid und Acetat größtenteils entfernen, so daß kolloide Tonerde in Lösung bleibt. Diese geht aber bald aus dem Solzustand in das gallertige Gel über.



Aluminiumhydroxyd zeigt ein amphoterer Verhalten, indem es in beiderlei Sinn sowohl als schwach saures wie als schwach basisches Oxyd sich mit Basen und Säuren verbinden kann; doch sind, wie bei allen amphoterer Oxyden, weder die sauren noch die basischen Eigenschaften stark ausgeprägt, so daß durch Wasser weitgehende Hydrolyse erfolgt. Die Lösungen der Aluminate reagieren deshalb stark alkalisch und die Tonerdesalze sehr deutlich sauer. Beim Kochen der Lösungen schreitet die Hydrolyse so weit vor, daß Tonerdeacetat den größten Teil der Tonerde fallen läßt, und in die Lösungen von Aluminiumsalzen eingetauchte Gewebe, wie baumwollene oder wollene Zeuge und Garne, werden mit wasserhaltiger Tonerde beladen oder, wie man sich in der Färberei ausdrückt, gebeizt. Sie erlangen hierdurch die Fähigkeit, schwachsaure Phenolfarbstoffe zu Tonerdelacken zu binden. Insbesondere mit dem Alizarin, dem Farbstoff der Krappwurzel, werden in dieser Weise seit alten Zeiten Baumwolle und Wolle dauerhaft rot gefärbt.

Alle löslichen Tonerdesalze besitzen einen herben adstringierenden Geschmack und wirken antiseptisch, wovon man zur Erhaltung menschlicher und tierischer Leichen als Mumien schon im Altertum Gebrauch machte. Zudem dienen Tonerdesalze als Heilmittel bei Ruhr und namentlich die essigsäure Tonerde in der Wundbehandlung. Von pflanzenphysiologischem Interesse ist das Vorkommen größerer Mengen von wasserhaltiger Tonerde in den Bärlappgewächsen sowie in dem auf Lateritboden wachsenden tropischen Alaunbaum.

Aluminiumsulfat,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{H}_2\text{O}$ , wird für Färbereizwecke aus reiner eisenfreier Tonerde und Schwefelsäure dargestellt und neuerdings wegen seiner sehr bedeutenden Löslichkeit in Wasser vielfach dem Alaun vorgezogen. Es kristallisiert nur aus ganz konzentrierten Lösungen in perlmutterglänzenden Blättchen, verliert beim Erhitzen unter Aufblähen zunächst das Kristallwasser und weiterhin beim Glühen auch die Säure, so daß lockeres weißes Aluminiumoxyd hinterbleibt. Ein basisches Sulfat  $\text{SO}_4\text{Al}_2(\text{OH})_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$  findet sich in der Natur als Aluminit.

Aluminiumsulfat dient neuerdings auch zum Leimen von Papier, indem man die Zellstoffmasse zunächst mit einer alkalischen Lösung von Kolophonium, der Harzseife, tränkt und dann durch Zusatz der Sulfatlösung ein Gemisch oder eine lockere Verbindung von Tonerdehydrat mit den Harzsäuren in der Masse erzeugt, wodurch diese verklebt wird.

Alaun,  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$ , ist eines der am längsten bekannten und schon von den alten Ägyptern verwendeten Salze; er findet sich als Ausblühung auf Alaunschiefer und in vulkanischen Gebieten auf Trachyt und Lava als Federalaun.

Der Alaunschiefer, auch Vitriolschiefer genannt, ist ein an Eisenkies,  $\text{FeS}_2$ , und kohligen Stoffen reicher Tonschiefer silurischer oder devonischer Herkunft. Durch Verwitterung an feuchter Luft oder durch Rösten geht der Eisenkies in Eisenvitriol und Schwefelsäure über, die zur Bildung von Aluminiumsulfat und in Gegenwart von Kaliummineralien weiterhin zum Alaun führt. Aus den wässrigen Auszügen



stellte man durch Einengen, allenfalls unter Zusatz von Kaliumsulfat, den kristallisierten Alaun dar.

Zu demselben Zwecke diente der Alaunstein, der bei Tolfa in Italien 2 m mächtige Gänge im Trachyt bildet, auch in Ungarn und in der Auvergne vorkommt und durch Einwirkung von Solfataren oder Schwefelquellen auf das Gestein entstanden ist. Der darin enthaltene Alunit,  $(\text{SO}_4)_2(\text{AlO})_3\text{K} + 3\text{H}_2\text{O}$ , liefert nach dem Auslaugen den infolge einer Beimengung an basischem Sulfat in Würfeln kristallisierenden kubischen oder römischen Alaun.

Gegenwärtig wird der Alaun aus Tonerdesulfat durch Zusatz von Kaliumsulfatlösung dargestellt. Bringt man die gesättigten Lösungen zusammen, so erfolgt zunächst keine Ausscheidung; aber nach Zugabe eines Alaunkriställchens oder beim Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstab fällt alsbald ein Kristallpulver nieder. Durch langsame Kristallisation beim Eindunsten gesättigter Lösungen oder allmähliches Erkalten warm gesättigter Lösungen kristallisiert der Alaun in sehr großen regulären, farblosen, durchsichtigen Oktaedern, die besonders physikalisches Interesse bieten, weil sie die längeren Ätherwellen der Wärmestrahlen sehr vollkommen absorbieren, während sie für die sichtbaren Strahlen gut durchlässig sind.

Alaun löst sich in kaltem Wasser nur mäßig leicht auf: 100 g Wasser lösen bei  $0^\circ$  3,9 g, bei  $20^\circ$  15,1 g, bei  $40^\circ$  30,0 g, bei  $60^\circ$  66,6 g, bei  $80^\circ$  134,5 g, bei  $100^\circ$  357,5 g Alaun.

Deshalb kann Alaun leichter als die anderen Aluminiumsalze durch Umkristallisieren gereinigt und zumal von Eisensulfat befreit werden, was für die Färberei von besonderem Werte ist, weil Eisenhydroxyd mit Alizarin und anderen Phenolfarbstoffen dunkle Töne gibt. Gegenwärtig ersetzt man für die Zwecke der Färberei den Alaun meistens durch das aus reiner Tonerde hergestellte eisenfreie Aluminiumsulfat.

Die wässrige Lösung von Alaun reagiert infolge der Hydrolyse sauer und dient wegen ihrer adstringierenden Wirkung als Gurgelwasser sowie zum Haltbarmachen von Tierbälgen und Häuten (Alaungerberei).

Gibt man zu einer Alaunlösung in der Kälte Aluminiumhydroxyd und Natronlauge, so scheidet sich zunächst ein basisches Salz, der sogenannte neutrale Alaun,  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$ , ab, das sich bald wieder löst und in der Färberei Anwendung findet, weil die Lösung beim Erwärmen leicht Aluminiumhydroxyd abgibt.

Der Alaun ist der Typus einer Reihe meist gut kristallisierter Doppelsulfate, in dem an Stelle des Kaliums auch Natrium, Ammonium, Rubidium, Cäsium treten können ohne Änderung der regulären Kristallform und unter Beibehaltung des Wassergehaltes.

Die Löslichkeit der Alkalialaune nimmt in der Reihenfolge Na, K,  $\text{NH}_4$ , Rb, Cs ab:

$\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$	100 g Wasser lösen bei $13^\circ$	46,7 g Salz;
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$	100 g " " "	$20^\circ$ 15,1 g "
$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$	100 g " " "	$20^\circ$ 13,6 g "
$\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$	100 g " " "	$17^\circ$ 2,27 g "
$\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$	100 g " " "	$17^\circ$ 0,619 g "



Man kann deshalb Rubidium und Cäsium vom Kalium für präparative Zwecke durch Umkristallisieren der Alaune trennen.

An Stelle des Aluminiums können ähnliche Alaune bilden die dreiwertigen Metalle Chrom, Eisen, Vanadin und Thallium, wodurch die Mannigfaltigkeit dieser Gruppe beträchtlich erhöht wird.

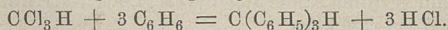
Alaun schmilzt beim Erhitzen in seinem Kristallwasser und liefert dann den gebrannten wasserfreien Alaun (Alumen ustum); beim Glühen entweicht Schwefelsäure, wovon die alten Chemiker Gebrauch machten, um Salpetersäure aus Salpeter darzustellen.

Aluminiumchlorid,  $\text{AlCl}_3$ , wurde früher zur Aluminiumgewinnung dargestellt durch Glühen eines Gemenges von Tonerde und Kohle im Chlorstrom. Gegenwärtig erhitzt man Aluminiumspäne in Chlorwasserstoffgas und sublimiert das schon unterhalb  $200^\circ$  leicht flüchtige Chlorid in ein trockenes vorgelegtes Glas hinein. Nach Nilson und Pettersson zeigt das Aluminiumchlorid bei 700 bis  $1400^\circ$  eine der Formel  $\text{AlCl}_3$  entsprechende Dampfdichte, wodurch die Dreiwertigkeit des Metalles und die für seine Verbindungen jetzt gebräuchlichen Formeln sichergestellt sind. Schmelzp.  $193^\circ$  unter Druck, Siedep.  $184^\circ$ .

An feuchter Luft raucht das Aluminiumchlorid infolge der Abgabe von Chlörwasserstoff, und beim Eintragen in Wasser tritt unter Zischen und Aufkochen Hydratisierung ein zu dem kristallisierbaren Salz  $\text{AlCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Die sehr beträchtliche Bildungswärme dieses Hydrats beweist, daß hier das sogenannte Kristallwasser eine chemische Funktion ausübt. Wie sich später beim Chromchlorid zeigen wird, erfolgt die Hydratisierung hier, wie wohl bei allen Salzen schwach basischer Metalle, in der Weise, daß das Wasser als Dielektrikum sich zwischen das positiv geladene Metallatom und die negativen Atome oder Gruppen eindrängt, wodurch eine Art Kondensator gebildet wird. Man formuliert solche Hydrate als Komplexe  $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$ , indem man das Metallatom mit dem Wasser zu einem Ganzen vereinigt annimmt.

In wässriger Lösung wird etwas Salzsäure hydrolytisch abgespalten, und beim Eindampfen und Glühen erhält man nicht mehr das wasserfreie Chlorid, sondern hauptsächlich Tonerde, während die Salzsäure sich verflüchtigt.

Außer mit dem Wasser verbindet sich das wasserfreie Aluminiumchlorid mit Alkalichloriden, Ammoniak, Schwefeldioxyd, den Chloriden der Nichtmetalle und insbesondere mit Kohlewasserstoffen und ihren Halogensubstitutionsprodukten. Diese werden hierdurch in einen eigentümlichen Zustand der Reaktionsfähigkeit gebracht, der die Ausführung wichtiger Synthesen ermöglicht, wie z. B. die Bildung von Triphenylmethan aus Chloroform und Benzol:



Aluminiumfluorid,  $\text{AlF}_3$ , wird wasserfrei aus Fluorwasserstoffgas und Aluminium oder Tonerde bei Rotglut erhalten, desgleichen aus Kryolith,  $\text{AlF}_3\text{Na}_3$ , durch Zusammenschmelzen mit Aluminiumsulfat, ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien und kann nur durch Glühen mit Calciumoxyd oder Soda zersetzt werden.

In wässriger Flußsäure löst sich Tonerde zunächst zu einem wasserhaltigen, in verdünnter Lösung beständigen Fluorid, das wegen seiner starken Hydrolyse zu Tonerdebeizen verwendet wird. In konzentrierter Lösung oder



beim Eindampfen entsteht ein in Wasser nicht merklich lösliches Hydrat  $2 \text{AlF}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ . Auf Zusatz von Fluornatrium entsteht der künstliche Kryolith, der, gleich dem Mineral, zur elektrolytischen Aluminiumdarstellung dient.

Aluminiumbromid,  $\text{AlBr}_3$ , vom Schmelzp.  $93^\circ$  und Siedep.  $260^\circ$ , entsteht aus den Elementen unter Feuererscheinung, raucht an der Luft und verbindet sich mit Wasser explosionsartig heftig zu dem Hydrat  $\text{AlBr}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$ . Verbrennt im Sauerstoffstrom mit Flamme zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $3 \text{Br}_2$ , weil die Affinität des Aluminiums zum Sauerstoff die zum Brom bedeutend überwiegt.

Aluminiumjodid,  $\text{AlJ}_3$ , aus den Elementen unter Schwefelkohlenstoff darstellbar, vom Schmelzp.  $125^\circ$  und Siedep.  $350^\circ$ , bildet als Dampf mit Luft ein explosibles Gemisch.

Aluminiumsulfid,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ , aus geschmolzenem Aluminium und Schwefeldampf oder aus einem Gemisch der Elemente durch Abbrennen mit einer Zündkirsche darstellbar (W. Biltz), bildet nach dem Sublimieren weiße, sternförmig gruppierte, wahrscheinlich hexagonale Nadeln, verbrennt, an der Luft erhitzt, zu Tonerde und Schwefeldioxyd, wird durch Wasser in Tonerde und Schwefelwasserstoff gespalten, löst in der Schmelzhitze amorphes Aluminiumoxyd auf und läßt dieses beim Erkalten in Rhomboedern auskristallisieren.

Bei sehr hohen Temperaturen, wie z. B. im elektrischen Ofen, entsteht auch ein Sulfür  $\text{AlS}$ , das schwerer flüchtig ist als das Sulfid und mit Säuren neben Schwefelwasserstoff auch freien Wasserstoff entwickelt.

Aluminiumphosphat von wechselnder Zusammensetzung fällt aus Aluminiumsalzen durch phosphorsaures Natrium als amorpher, farbloser, wasserhaltiger, gallertiger Niederschlag, der sich in Säuren und Alkalien auflöst. Beim Glühen entweicht das Wasser und es hinterbleiben porzellanartige Massen. In der Natur findet sich der Wavellit,  $(\text{PO}_4)_2(\text{AlOH})_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$ , in rhombischen, radial angeordneten Nadeln, und der Kalait,  $\text{PO}_4 \text{Al}_2(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , der durch Kupferoxyd und etwas Eisenphosphat blau bis blaugrün gefärbt den porzellanartigen Türkis bildet.

Aluminiumphosphid,  $\text{AlP}$ , aus den Elementen durch Erhitzen dargestellt, zersetzt sich mit Wasser in Tonerde und Phosphorwasserstoff; soll, in Aluminiummetall gelöst, dessen Zähigkeit erhöhen.

Aluminiumoxalat scheint nur als basische Verbindung  $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und als komplexe Aluminiumoxalsäure zu existieren. Von letzterer sind verschiedene Salze bekannt, wie  $\text{Al}_2\text{O}_2 \cdot (\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot (\text{NH}_4)_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ . Weder freie Oxalsäure noch oxalsaures Ammonium fallen Aluminiumsalze zum Unterschied von den seltenen Erden.

Aluminiumacetylacetonat,  $\text{Al}[\text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2]_3$ , schmilzt bei  $194^\circ$  und siedet bei  $315^\circ$  unzersetzt. Löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und zeigt in diesen Lösungen wie als Dampf das einfache Molekulargewicht.

### Aluminiumsilikate und Tonwaren.

Als einfache Aluminiumsilikate finden sich in der Natur der rhombisch kristallisierte Andalusit oder Sillimanit,  $\text{SiO}_4 \text{Al}(\text{AlO})$ , der als Orthosilikat leicht zersetzbar ist, und der auch gegen Flußsäure sowie gegen Alkalischmelzen beständige, einem Metasilikat entsprechende, asymmetrische Disthen,  $\text{SiO}_3(\text{AlO})_2$ .

Die sehr zahlreichen komplizierteren tonerdehaltigen Silikate spielen beim Aufbau der ursprünglichen kristallinen Erdkruste eine bedeutende Rolle und werden demgemäß in der Mineralogie und Petrographie ausführlich behandelt.



Chemisch wichtig ist zunächst der aus dem Feldspat,  $\text{Si}_3\text{O}_8\text{AlK}$ , durch wässrige Zersetzung entstandene Kaolin,  $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2\text{H}_4$ , der sich teils an primärer Lagerstätte als weißer Porzellanton vorfindet, teils durch das Wasser fortgeschlämmt, mit Eisenoxyd, kohlensaurem Kalk und Quarzsand gemengt, als gemeiner Ton, Lehm oder Letten anderwärts abgesetzt hat. Auch der Wind hat, insbesondere in der Diluvialzeit, zur Verschleppung dieses Minerals beigetragen und graue bis gelbe kalkhaltige Tonmassen als Löß auf weite Flächen ausgebreitet, so im Rhein- und Donautal, in der Mongolei und in China, wo diese äolischen Ablagerungen bis zu 600 m mächtig sind.

Mit Wasser bilden reiner Ton wie auch seine Gemenge mit anderen erdigen und sandigen Bestandteilen einen zähen plastischen Teig, der um so zäher ist, je mehr der Ton überwiegt. Man unterscheidet hier nach fette und magere Tone. Als wirksame Fettungsmittel sind besonders die durch Zersetzung von pflanzlichen Stoffen entstandenen Humussäuren zu nennen, deren Alkalisalze die Tonteilchen emulgieren, ähnlich wie Seifenlösungen Fetttropfchen suspendiert halten.

Wegen der Eigenartigkeit dieser in chemischer Hinsicht noch nicht näher erforschten Humussäuren spielt die Vorbehandlung des Tons durch Faulen oder Einsumpfen in Gruben, bisweilen unter Zugabe von Urin, für die Plastizität und die Eigenschaften der fertigen Tonwaren eine wichtige Rolle. Als Magerungsmittel dienen die das Wasser nicht plastisch bindenden Beimengungen, wie Quarz, Sand oder gebrannter Ton.

Aus dem plastischen Tonteig fertigt man seit ältesten Zeiten Ziegelsteine und Gefäße meist mit der Hand sowie unter Zuhilfenahme der Töpferscheibe. Danach werden die Gegenstände an der Luft getrocknet, wobei der größte Teil des beigemengten Wassers verdampft. Hierauf folgt das Brennen, durch das auch das Konstitutionswasser des Tons entweicht und hart gebrannte Massen hinterbleiben. Der Wasserverlust beim Trocknen und Brennen verursacht eine starke Volumverminderung, die bei sehr plastischen reinen Tönen zu Rissen und Sprüngen Veranlassung gibt. Um dies zu vermeiden, wird die Schwindung durch Beimengung raumbeständiger Magerungsmittel vermindert.

Je nach der Brenntemperatur und nach der Zusammensetzung des Materials bleiben die Gegenstände entweder porös, so daß sie Wasser ansaugen und an der Zunge kleben, oder sie erweichen, sintern, und bilden nach dem Erkalten mehr oder weniger verglaste, dichte Massen.

Reiner Kaolin ist auch bei den höchsten Ofentemperaturen nicht schmelzbar, er beginnt nur zu sintern, der Scherben wird hart, bleibt aber porös und saugend.

Als Flußmittel, die das Sintern und dann das Schmelzen erleichtern, wirken  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , und zwar wird der Schmelzpunkt einer Kaolinmischung durch das Hinzukommen dieser Stoffe um den gleichen Betrag erniedrigt, wenn man die genannten Beimengungen in äquivalenten Mengen verwendet, d. h. 40 Tle.  $\text{MgO}$  wirken ebenso wie



56 Tle.  $\text{CaO}$ , 94 Tle.  $\text{K}_2\text{O}$ , 72 Tle.  $\text{FeO}$  usw., wenigstens so lange, als diese Flußmittel nur in mäßigen Quantitäten dem Kaolin zugesetzt werden. Für hohe Temperaturen wirkt auch Quarzsand vermindernd auf die Feuerfestigkeit.

In der Praxis charakterisiert man die Brenntemperatur mittels der Segerkegel. Dies sind 3 bis 4 cm hohe, schmale, dreiseitige Pyramiden, die aus Ton und wechselnden Mengen von Zusätzen bereitet werden und je nach ihrer Zusammensetzung verschieden leicht erweichen. Nach dem Erweichungspunkt sind diese Segerkegel numeriert, und man hat so eine in der Tonindustrie eingeführte empirische Skala, die von den immerhin schwierigen absoluten Temperaturmessungen unabhängig ist. Man stellt in den Ofen neben die zu brennenden Gegenstände eine Reihe solcher Segerkegel und beobachtet, welche Nummern zum Erweichen kommen. Dies gibt sich zunächst kund durch ein Umbiegen und Herabkrümmen der Spitze des betreffenden Kegels, weiterhin legen sich die niedriger schmelzenden Kegel gekrümmt mehr und mehr auf die Seite, und die leichtest schmelzbaren fließen endlich zu einem Tropfen. Auf Grund dieser Beobachtung gibt man die Nummer des Segerkegels an, der sich oben umgebogen hat. Die Nummern 1 bis 20 schmelzen bei 1150 bis 1530°, 21 bis 40 von 1550 bis 1900°.

Man teilt die fertigen Tonwaren ein:

A. in solche mit verglastem, nichtmehr porösem Scherben.

Hierher gehören Porzellan, Biskuit und Steinzeug;

B. in solche mit porösem Scherben, der meist mit einer Glasur wasserdicht gemacht wird. Hierher gehören: Steingut, Fayence, Tonröhren und glasiertes Töpfergeschirr; unglasiert bleiben: Ziegel, Terrakotta, Blumentöpfe.

Zu A. Mit verglastem Scherben:

Porzellan, den Chinesen schon im 6. Jahrhundert n. Chr. bekannt, in Deutschland von v. Tschirnhausen 1709 erfunden, dessen Gehilfe Böttger die Herstellung in Meissen ausführte, ist härter als Glas und Stahl, von dichtem weißen Scherben und mit einer geschmolzenen durchsichtigen Glasur überzogen. Als Material dient für Hartporzellan ein Gemisch aus 100 Tln. Kaolin mit 30 Tln. Feldspat, für Berliner Porzellan ein solches aus 55 Tln. Kaolin, 22,5 Tln. reinem Quarz und 22,5 Tln. Feldspat. Für chemische Geräte wird die Tonmenge erhöht, um größere Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien zu erreichen.

Die geformten und getrockneten Gegenstände werden im Rohbrand bei etwa 900° porös gebrannt, dann mit der überwiegend aus Feldspatpulver, auch Marmor, Magnesit und Gips bestehenden Glasurmasse in wässriger Aufschlämmung übergossen, getrocknet und im Garbrand oder Scharffeuer bei 1430 bis 1490° (Segerkegel 15 bis 18) verglast. Als beständige Unterglasurfarben, die auch den Garbrand aushalten, dienen Kobaltoxyd für blau, Chromoxyd für grün, Uranoxyduloxyd für braunschwarz, Kupfer für rot, Iridium für tiefschwarz, Titanoxyd für gelb und im Reduktionsfeuer für amethyst. Schmelz- oder Muffelfarben sind gefärbte Bleigläser (s. bei Glas), die auf die Glasur der fertigen Ware aufgebracht werden.



Biskuit ist unglasiertes Hartporzellan, im Scharfffeuer gebrannt, und dient für Reliefs, Isolatoren, Wannen, Tiegel, Schalen, Röhren, Kühlschlangen usw.

Weichporzellan ist arm an Tonerde, aber reich an Kieselerde und Flußmitteln, so daß der Garbrand schon bei 1230 bis 1330° (Segerkegel 5 bis 10) erfolgt.

Steinzeug, Klinker sind Tonwaren mit verglastem Scherben, meist grau, gelb oder braun gefärbt infolge unreineren Materials, bei 1230 bis 1330° gebrannt, klingend hart, sehr widerstandsfähig gegen Chemikalien und deshalb in der Technik für Säuregefäße und Kondensationsrohre geeignet.

Auch das altdeutsche Geschirr sowie die Bierkrüge sind rohes Steinzeug.

Steinzeug wird in einem Brande dargestellt, meist ohne Glasur, weil die Beimengungen ein oberflächliches Verglasen ermöglichen. Bisweilen wird dies durch Kochsalzaufstreuung erleichtert

Zu B. Mit porösem Scherben:

Steingut mit erdigem, saugendem Bruch, fast weißem Scherben und durchsichtiger Bleiglasur wird vom Stahl geritzt.

Die Masse besteht aus weißbrennendem, feuerfestem Ton mit Quarzsand und Feldspat. Der Rohbrand geschieht bei 1150 bis 1330°, der Glattbrand aber, im Gegensatz zum Porzellan, bei niedrigerer Temperatur, nämlich bei etwa 900°. Hierdurch wird vermieden, daß die Gegenstände deformiert werden, wie dies bei dem Porzellan infolge der hohen Temperatur des Scharfffeuers öfters vorkommt. Deshalb eignet sich Steingut als Majolika und Fayence besonders gut für künstlerische Gegenstände, wo die Farbe und der Glanz der Glasur wichtiger sind als die Härte und Widerstandsfähigkeit. Steingutteller bekommen beim Gebrauch öfters Haarrisse in der Glasur, durch die die Flüssigkeiten in den Scherben dringen und dort festgesaugt werden.

Töpfergeschirr, Terrakotta, Ziegelsteine sind aus unreinem Ton porös gebrannt und zeigen infolge eines Gehaltes an Eisenoxyd meist eine rote Farbe. Zum Glasieren wird während des Brandes Kochsalz aufgestreut, dessen Natrium eine oberflächliche Silikatschmelze bewirkt.

Gemeine Klinker sind gleichfalls aus rohem Ton, aber bis zum Erweichen gebrannt und deshalb hart und dicht. Die dunkle Farbe rührt von Eisenoxyduloxyd her.

**Feuerfeste Materialien.** Am gebräuchlichsten ist die aus ziemlich reinem, an Flußmitteln armem Ton gebrannte Schamotte, die nicht unter 1650° schmilzt und zum Auskleiden von Hochöfen, Kalköfen usw. dient.

Noch feuerfester sind die Bauxitsteine, aus etwa 60 Proz. Tonerde und 40 Proz. Ton, und die Quarzsteine, Silikasteine, Dinasteine, aus 95 Proz. Quarz und 5 Proz. Kalk gebrannt, wobei schmelzendes Calciumsilikat,  $\text{SiO}_3\text{Ca}$ , die Körner verkittet.



Graphittiegel, aus Graphit und Ton, sowie Kohlensteine, aus Kokspulver und Steinkohlenteer gebrannt, dienen in der Metallurgie bzw. für die Gestelle der Hochöfen wegen ihrer Temperaturbeständigkeit und ihrer reduzierenden, den Luftsauerstoff ausschließenden Wirkung.

Auch aus Korund, Alundum (s. bei Aluminiumoxyd) sowie aus gebrannter Magnesia und Ton fertigt man hochfeuerfeste Steine. Siehe auch bei Zirkon.

### Ultramarin.

In der Natur findet sich ein schwefelhaltiges Natriumaluminiumsilikat, der Lasurstein (Lapis lazuli), der wegen seiner schön blauen Farbe als Halbedelstein sowie gepulvert als Malerfarbe früher hochgeschätzt war. Nachdem man in Glasöfen an den Wänden der Tontiegel öfters lasursteinähnliche Massen beobachtet hatte, gelang es Gmelin (1828) und Guimet sowie Köttig, das Lasurblau als Ultramarin künstlich darzustellen. Seit 1829 fabrizierte die Meißener Porzellanfabrik Ultramarin, seit 1834 auch Leverkus bei Köln und seit 1838 Leykauf in Nürnberg.

Gegenwärtig werden in Deutschland jährlich ungefähr 5500 t Ultramarin mit einem Preis von 510  $\mathcal{M}$  für eine Tonne dargestellt.

Obwohl Ultramarin vielfach untersucht wurde, ist seine Zusammensetzung und die Natur der Farbe noch nicht endgültig festgestellt, weil dieses in Wasser unlösliche, amorphe Material nicht mit Sicherheit von Beimengungen befreit und nicht systematisch abgebaut werden kann. Am wahrscheinlichsten ist die von R. Hoffmann vertretene Ansicht, daß der Schwefel selbst in einer dem kolloiden Schwefel (s. dort) entsprechenden Form der Träger der blauen, grünen, violetten, roten Farbe ist.

Die Darstellung von Ultramarin beruht auf dem Aufschluß von Kaolin mit Schwefelnatrium bei heller Glut in geschlossenen Tonkapseln, wozu als Ausgangsstoffe 100 Tle. Kaolin, 60 Tle. entwässerte Soda, 50 Tle. Schwefel, 40 Tle. Glaubersalz, 22 Tle. Kohle oder 100 Tl. Kaolin, 70 Tle. Soda, 80 Tle. Schwefel und 14 Tle. Harz dienen. Wird bei dem Brand der Luftzutritt völlig ferngehalten, so entsteht zuerst weißes Ultramarin von der ungefähren Zusammensetzung:  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{Na}_7\text{S}_2\text{O}_{12}$ . Geringer Luftzutritt vermindert durch Oxydation den Natriumgehalt und führt zum grünen Ultramarin,  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{Na}_5\text{S}_2\text{O}_{12}$ , das entweder im selben Brand bei stärkerem Luftzutritt in der Abkühlungsperiode oder nachträglich durch Mischen mit Schwefel und Abbrennen an der Luft weiteroxydiert wird zum blauen Ultramarin,  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{Na}_4\text{S}_2\text{O}_{12}$ , das nach dem Brennen sorgfältig gemahlen und mit Wasser ausgewaschen wird.

Wird blaues Ultramarin in Chlorgas, Stickoxyd oder Chlorwasserstoffgas bei Ausschluß von Feuchtigkeit erhitzt, so geht es über in violettes und dann in rotes Ultramarin.



Die eigentliche Handelsware, das blaue Ultramarin, ist gegen alkalische Einflüsse ziemlich beständig, wird aber von Säuren bald zersetzt unter Abscheidung von Schwefel, Schwefelwasserstoff, Kieselsäure usw. Es verhält sich so, als ob der Schwefel in Form von Thiosulfat und Polysulfid gebunden wäre. Dagegen gibt das weiße Ultramarin beim Zersetzen mit Säuren nur Schwefelwasserstoff ab. Durch erhöhten Kieselsäuregehalt erlangt das Ultramarin größere Säurebeständigkeit. Wasserfreie Schwefelsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzend, auch rauchende Schwefelsäure greift nicht an. An diesem Beispiel kann man sehr schön zeigen, daß der Säurecharakter erst bei einer Verdünnung mit Wasser vollständig entwickelt wird.

Im Ultramarinblau kann man das Natrium durch Behandeln mit Silbernitrat gegen äquivalente Mengen Silber austauschen und aus dem bräunlichen Silberultramarin durch Behandeln mit Chlornatrium wieder den blauen Farbstoff herstellen. Auch kann man das Silber durch Kalium oder Lithium ersetzen, nicht aber als Ausgangsmaterial statt des Natriumsulfats das Kaliumsulfat anwenden.

Für das Vorhandensein einer gefärbten Schwefelmodifikation spricht eine Beobachtung von K. A. Hofmann, wonach blaues Ultramarin bei längerer Einwirkung von mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig an diesen geringe Mengen Schwefel abgibt unter Eintritt einer rötlichvioletten Farbe der Lösung.

Ultramarin dient als ungiftige intensiv leuchtend blaue bis blauviolette Anstrichfarbe sowie neben dem natürlichen Lasurblau als Malerfarbe, ferner als Druckfarbe auf Papier, Tapeten und schließlich als Waschblau zum Verdecken der gelblichen Farbe, sowie zum Bläuen des Zuckers.

### Zeolithe und Permutite.

Als Zeolithe bezeichnet man natürliche wasserhaltige Silikate, wie Natrolith,  $(\text{SiO}_3)_3\text{Al}(\text{AlO})\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Analcim,  $(\text{SiO}_3)_2\text{AlNa} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , die durch die Einwirkung des Wassers auf basaltische Laven oder Phonolithe entstanden sind.

Künstliche Zeolithe erhält man durch Schmelzen von Tonerdesilikaten mit Soda, eventuell unter Zuschlag von Quarz, und darauf folgendes Auswaschen mit Wasser. Diese in Wasser unlöslichen, körnigen bis blätterigen Massen von wechselnder Zusammensetzung, wie  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$  oder  $5\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$ , tauschen in Berührung mit gelösten Calcium-, Mangan-, Eisensalzen das Natrium gegen diese Metalle aus und dienen so als Permutite (Auswechsler) zum Enthärten des Wassers und zur Entfernung von Eisen oder Mangan aus Trinkwasser, sowie zur Ausfällung von Gold aus sehr verdünnten Lösungen. Durch nachträgliche Behandlung mit Kochsalzlösung werden die aufgenommenen Metalle wieder durch Natrium ersetzt und so der Permutit für erneute Filtrationen regeneriert.



## Metalle der seltenen Erden.

Unter der Bezeichnung seltene Erden faßt man eine Gruppe basischer Oxyde zusammen, die im Gang der Analyse durch Ammoniak oder Alkalilaugen aus den Salzlösungen in Form gallertiger Hydroxyde gefällt und zum Unterschied von Beryll- oder Tonerde durch überschüssiges Alkali nicht gelöst werden. Auch die Carbonate, Phosphate und Fluoride sind in Wasser unlöslich. Das wichtigste gemeinsame Merkmal ist die Fällbarkeit durch Oxalsäure aus deutlich saurer Lösung, wodurch diese ganze Gruppe von allen anderen Stoffen verhältnismäßig leicht und bei Wiederholung dieser Fällung vollständig getrennt werden kann. Dagegen zeigen die einzelnen Glieder der seltenen Erden so wenig Unterschiede im analytischen Verhalten, und die basischen Eigenschaften wie die Löslichkeiten entsprechender Verbindungen sind so ähnlich, daß die Isolierung der einheitlichen Bestandteile des Gemisches trotz der eifrigen Bemühungen zahlreicher hervorragender Forscher erst nach mehr als hundertjähriger Arbeit ziemlich vollständig gelungen ist.

Die Elemente dieser seltenen Erden sind silberglänzende Metalle von so großer Affinität zum Sauerstoff oder zu den Halogenen, daß die Abscheidung aus den Verbindungen durch andere Metalle meist nicht gelingt. Man ist hierzu auf die Elektrolyse der wasserfreien, geschmolzenen Chloride angewiesen. Die Verbrennungswärme für 1 Äquivalent Sauerstoff beträgt 56 bis 81 Cal. und liegt somit in der Nähe der betreffenden Werte für Aluminium = 64,3 Cal. oder Magnesium = 72 Cal.

Während früher die seltenen Erden insgesamt nur als eine praktisch wertlose Kuriosität angesehen wurden, ist seit dem Ende des vorigen Jahrhunderts durch das Glühlicht von Auer v. Welsbach insbesondere die Thorerde zu größter technischer Bedeutung gelangt; auch das Cer hat als Oxyd wie als Metall Verwendung gefunden. Wissenschaftlich bieten mehrere Glieder dieser Gruppe hervorragendes Interesse wegen der Fähigkeit ihrer Salze, namentlich in wässriger Lösung, das Licht mit einer Schärfe und in einer Auswahl zu absorbieren (selektive Absorption), wie sie anderwärts nirgends zu beobachten ist. Dies sowie die allmähliche Abstufung der chemisch-analytischen Eigenschaften unter den einzelnen Gliedern wird mit der Zeit ein tiefes Eindringen in den Aufbau der Atome und damit in das Wesen der Materie ermöglichen.

Weil die farbigen Glieder, zumal Neodym und Praseodym, stets gemengt mit den anderen, meist farblosen Erden in der Natur vorkommen, kann man aus den intensiven Absorptionsstreifen, zumal den im Gelb, nahe der Natriumlinie liegenden, ohne weiteres die Gegenwart der seltenen Erden im Felsgestein wie im losen Sande nachweisen. Man braucht hierzu nur ein kleines Taschenspektroskop auf die von der Sonne bestrahlten Massen zu richten, und erkennt mit einem Blick



an den dunklen Streifen auf dem hellen Regenbogenspektrum des Tageslichtes die Anwesenheit von Mineralien der seltenen Erden. Siehe hierzu die Farbtafeln der Absorptionsspektren.

Nach den von den Entdeckern, Gadolin (1794) und Klaproth (1803), gewählten Bezeichnungen unterscheidet man als Unterabteilungen der seltenen Erden die Ceriterden mit den Elementen Thorium, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, von den Gadolinit- oder Yttererden mit Skandium, Yttrium, Ytterbium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, obwohl eine scharfe Grenze weder den Eigenschaften noch dem Vorkommen nach gezogen werden kann.

Als Mineralien mit überwiegendem Gehalt an Ceriterden sind zu nennen: Cerit,  $\text{Si}_3\text{O}_{13}(\text{Ce}_3)(\text{Fe,Ca})\text{H}_3$ , Orthit,  $(\text{SiO}_4)_3(\text{Al,Fe,Ce})_2\text{Ca}_2\text{AlOH}$ , Monazit,  $\text{CePO}_4$ , Thorit,  $\text{ThSiO}_4$ , Thorianit,  $(\text{Th,U})\text{O}_2$ ; während die Yttererden überwiegen im Gadolinit,  $\text{Si}_2\text{O}_{10}\text{Y}_2(\text{Fe,BE})_2$ , Keilhautit,  $\text{SiO}_5(\text{Y,Al,Fe})_2\cdot\text{SiO}_5\text{TiCa}$ , Xenotim,  $\text{YPO}_4$ , Fergusonit,  $\text{Y}(\text{Nb,Ta})\text{O}_4$ , Yttrotantalit,  $\text{Y}_4(\text{Ta}_2\text{O}_7)_3$ , und in den kompliziert zusammengesetzten Niob-Tantalaten Euxenit, Polykras, Blomstrandin, Samarskit.

Diese Mineralien finden sich zumeist in Graniten und Pegmatiten des schwedisch-norwegischen Urgebirges, außerdem in Grönland, Nordkarolina, Brasilien, Australien; die bergmännische Abtrennung aus diesen ursprünglichen Lagerstätten ist wegen der Härte des Gesteins und wegen der sporadischen, unregelmäßigen Verteilung dieser Mineralien kaum lohnend. Um so mehr kommt für die technische Verarbeitung in Betracht die natürliche Ansammlung des wegen seines verhältnismäßig hohen Thoriumgehaltes besonders wichtigen Monazits in dem nach Verwitterung der ursprünglichen granitischen Gesteine entstandenen und durch die fließenden Gewässer von spezifisch leichteren Teilen gesonderten Monazitsande.

Dieser Monazitsand enthält das Mineral in Gestalt von kleinen bräunlichen Körnern mit dem hohen spez. Gew. 4,9 bis 5,25, weshalb man früher ohne Kenntnis der chemischen Zusammensetzung  $\text{CePO}_4$  dieses Material als Ballast für die aus Brasilien nach Hamburg zurückkehrenden Schiffe benutzte. Das massenhafte Vorkommen des Monazitsandes, namentlich in Brasilien (Bahia), Nordkarolina, Idaho, Australien, Borneo, sowie auch in Norwegen und am Ural, und der 3 bis 6 Proz. Thorium betragende Gehalt des durch Schlämmen aufbereiteten Sandes ermöglichten die großartige Entwicklung der Gasglühlichtindustrie, die in Europa jährlich gegen 6000 t Monazitsand verbraucht.

Bei der Einzelbesprechung werden wir die wichtigsten Glieder dieser Elemente, nämlich Thorium und Cerium voranstellen, darauf folgen die übrigen farblosen und endlich die gefärbten Erden.



## Thorium, Zeichen Th,

Atomgewicht 232,4 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 4.

Spezifisches Gewicht für das lose kristallisierte = 11,10, für das gepreßte und ausgeglühte Metall = 12,16, Schmelzpunkt  $1700^{\circ}$ .

Die Benennung nach dem altgermanischen Donnerergott Thor rührt von Berzelius (1828) her.

Zur Gewinnung der Thorerde wird der Monazitsand mit heißer konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen und aus der eiskalten wässrigen Lösung die Gesamtheit der seltenen Erden durch Oxalsäure gefällt. Behandelt man die Oxalate mit warmer, gesättigter Ammonoxalatlösung, so geht das Thorium als komplexes Thoriumammoniumoxalat in Lösung und wird daraus durch Ansäuern mit Salzsäure oder Schwefelsäure als Oxalat wieder gefällt. Zur weiteren Reinigung raucht man das Oxalat mit konzentrierter Schwefelsäure ab, löst in Eiswasser, filtriert und erwärmt auf 25 bis  $30^{\circ}$ , worauf das Thoriumsulfat-Enneahydrat,  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ , größtenteils auskristallisiert, weil sich hiervon bei  $30^{\circ}$  nur 2 g auf 100 g Wasser lösen.

Gibt man zu der neutralen oder ganz schwach salzsauren Lösung von Thoriumsalzen einige Kubikzentimeter 10proz. Wasserstoffperoxyds und erwärmt auf  $60^{\circ}$ , so fällt ein Hydroperoxydat,  $\text{Th}(\text{OH})_3 \cdot \text{O}_2 \text{H} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ , als durchscheinender, gelatinöser Niederschlag aus, der ebenfalls zur Trennung von den anderen seltenen Erden dienen kann.

Ganz besonders charakteristisch sind die Fällungen der Thorerde als Jodat mittels Kaliumjodat in salpetersaurer Lösung, sowie als Hypophosphat mit Natriumhypophosphat,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , aus stark salzsaurer Lösung.

Über andere analytische Einzelheiten des Thoriums und der Erdmetalle sei auf das ausgezeichnete Werk von R. J. Meyer und O. Hauser, „Die Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren“, verwiesen.

Thoriumoxyd,  $\text{ThO}_2$ , hinterbleibt aus dem Hydroxyd, Sulfat, Nitrat, Oxalat nach dem Glühen als weißes, amorphes Pulver, das durch Schmelzen mit Borax in tetragonale Kristalle vom spezif. Gew. 10,22 ( $17^{\circ}$ ) übergeht. Auch das amorphe Oxyd ist in Säuren fast unlöslich und muß durch Abrauchen mit Schwefelsäure oder durch Schmelzen mit Bisulfat in lösliches Sulfat übergeführt werden. Namentlich das aus dem Oxalat bei nicht zu hoher Temperatur bereitete Oxyd wird durch Abdampfen mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure „angeätzt“, d. h. oberflächlich angegriffen, und danach von Wasser als Kolloid zu einer weißen, milchigen Flüssigkeit gelöst, die im durchfallenden Lichte klar orangegelb erscheint. Durch Elektrolyte wird dieses Sol sofort gefällt. Auch das mit Lauge oder Ammoniak gefällte Hydroxyd geht nach vollständigem Wegwaschen der Salze beim Erwärmen mit verdünnter Thornitratlösung kolloidal in Lösung. Diese bei Aluminiumhydroxyd schon besprochene Erscheinung zeigt sich bei den meisten durch Laugen kleisterig fällbaren Hydroxyden, sie beruht auf der Adsorption der betreffenden Ionen von seiten des amorphen Gels, wodurch dessen Teile elektrische Ladungen<sup>1)</sup> erhalten, die sie

<sup>1)</sup> Kolloides Thoriumhydroxyd wandert im Stromgefälle nach der Kathode, ist also positiv geladen.



befähigen, im Wasser sich aufzulösen. Wegen der Analogie mit der Auflösung von geronnenem Eiweiß durch Pepsine zu Peptonen spricht man in solchen Fällen von einer „Peptisierung“ des Niederschlages.

Von den Salzen der Thorerde ist, wie schon bei der Reinigung der Roherde erwähnt worden ist, das Sulfat besonders wichtig, weil es als wasserfreies Salz sich in eiskaltem Wasser bis zu 25 Proz. auflöst, aber in dem Temperaturbereich von 0 bis 43° in das schwerer lösliche Hydrat  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  übergeht, von dem bei 10° 1,02, bei 20° 1,25, bei 30° 1,85, bei 40° 2,83 Tle.  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$  auf 100 Tle. Wasser gelöst bleiben.

Versetzt man eine konzentrierte salpeter- oder salzsaure Lösung von Thoriumhydroxyd bei etwa 20° mit einer der Thorerde äquivalenten oder wenig überschüssigen Menge von Schwefelsäure, so fällt das Oktohydrat  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  in feinen, monoklinen Kriställchen aus, die sich bei 15° zu 1,38 g, bei 25° zu 1,85 g auf 100 g Wasser lösen und zur endgültigen Reinigung der Thorerde sich ebenso gut eignen wie das vorausgehende Hydrat.

Thoriumnitrat,  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ , löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol und dient zum Imprägnieren der Glühstrümpfe (s. unten).

Basisches Thoriumcarbonat fällt aus Thoriumsalzlösungen durch Alkalicarbonate als weißer, amorpher Niederschlag aus, der sich in überschüssigem Alkalicarbonat und besonders leicht in Ammoniumcarbonatlösung auflöst zu Salzen einer komplexen Thoriumcarbonatösäure,  $[\text{Th}(\text{CO}_3)_5]\text{H}_6$ . Hierauf beruht eine sehr wichtige technische Trennungsmethode des Thoriums von den Ceriterden.

Thoriumoxalat,  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , ist das in Säuren am schwersten lösliche Erdoxalat und fällt auch bei Gegenwart freier Mineralsäuren praktisch vollständig aus. Überschüssige Alkali- oder Ammoniumoxalatlösung löst unter Bildung komplexer Thoriumoxalatosäuren, wie  $[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{H}_2$  und  $[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]\text{H}_4$ , auf, die beim Ansäuern mit starken Mineralsäuren zerfallen und das normale Oxalat wieder abscheiden.

Wasserfreies Thoriumchlorid,  $\text{ThCl}_4$ , wird, wie die wasserfreien Chloride der seltenen Erden überhaupt, am besten dargestellt durch Glühen des Oxyds in einem mit Chlorschwefel gesättigten Chlorstrom nach:  $2 \text{ThO}_2 + \text{S}_2\text{Cl}_2 + 3 \text{Cl}_2 = 2 \text{ThCl}_4 + 2 \text{SO}_2$ .

Die Chloride der seltenen Erden sind schwer schmelzbar und ziemlich schwer flüchtig,  $\text{ThCl}_4$  z. B., Schmelzp. 820°, Sublimation bei 750° merklich, lösen sich in Wasser, Alkohol und feuchtem Äther unter starker Erwärmung und mäßiger Hydrolyse leicht auf.

Gleich der Beryllerde bilden die seltenen Erden mit dem Acetylaceton,  $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , in Wasser unlösliche, in organischen Flüssigkeiten, zumal in Alkohol, gut lösliche und kristallisierbare Verbindungen, die zur endgültigen Reinigung bisweilen mit Erfolg angewandt werden. Z. B. entsteht das Thoriumacetylacetonat,  $\text{Th}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ , wenn man zu einer Lösung von 20 g Thoriumnitrat in 100 ccm Wasser 20 g frisch destilliertes Acetylaceton fügt, das in möglichst wenig wässrigem Ammoniak aufgelöst ist. Durch Zusatz von mehr Ammoniak fällt das Acetylacetonat aus und kann aus Alkohol umkristallisiert werden.



**Bedeutung der Thorerde für die Glühlichtindustrie.** Die lange bekannte Erscheinung, daß die Oxyde der seltenen Erden, wie man sie in feinsten Verteilung durch Verglühen der in Filtrierpapier aufgesaugten Nitratlösung erhält, in einer Bunsenflamme mit intensivem, teilweise gefärbtem Lichte strahlen, brachte Auer v. Welsbach in den achtziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts auf den glücklichen Gedanken, hiermit die Lichtausbeute der Leuchtgasflammen zu erhöhen. Damals war man fast allgemein der Ansicht, daß die durch die neuerfundene Dynamomaschine mächtig geförderte elektrische Beleuchtung in Kürze das alte Leuchtgas verdrängen werde, und man erging sich schon in pessimistischen Betrachtungen über die Zukunft der organischen Farbentechnik, die damals auf den Teer der Leuchtgasfabriken als Rohmaterial angewiesen war. Wie überflüssig solche Besorgnisse um eine an sich lebenskräftige Industrie sind, bewies die Folgezeit, indem einerseits durch Auer v. Welsbach der Leuchtgasbrenner in vollkommene, der elektrischen Glüh- oder Bogenlampe mindestens gleichwertige Form gebracht wurde, und andererseits die gewaltig aufstrebende Eisenindustrie in dem Teer ihrer Kokereien den Rohstoff für die Farbentechnik in weit größerer Menge lieferte als die Leuchtgasindustrie.

Unter den zahllosen Mischungsverhältnissen seltener Erden erwies sich nach Droßbach als das günstigste, die höchste Lichtausbeute gebende: 99,1 Proz. Thoriumoxyd mit 0,9 Proz. Ceroxyd.

Man saugt diese Stoffe als konzentrierte Nitratlösung in einem lockeren Gewebe aus Baumwolle oder Ramiefaser auf, trocknet unter Erhaltung der zylindrokonischen oder halbkugeligen Form des Gewebes und verglüht dann unter besonderen Vorsichtsmaßregeln, so daß die Asche der seltenen Erden als lockeres Gerüst erhalten bleibt. Um dieses für den Transport etwas dauerhafter zu machen, tränkt man mit einer Kollodiumlösung. Die so gebrauchsfertigen Glühstrümpfe werden in allbekannter Weise über einer nach Art des Bunsenbrenners entleuchteten Gasflamme entzündet, wobei das Kollodium verbrennt und das feinmaschig poröse Erdgemisch durch die Flamme zu gelblichweißem, dem Tageslicht nahekommendem Leuchten gebracht wird.

Die besten Auerstrümpfe verbrauchen für eine Hefnerkerze und Stunde bei aufrecht stehendem Strumpf 1,0 Liter Leuchtgas, entsprechend 5 Cal., bei abwärts hängendem Strumpf 0,8 Liter Leuchtgas, entsprechend 4 Cal., unter Verwendung von Preßgas als Invertlicht 0,4 Liter Leuchtgas, entsprechend 2 Cal., während Osmium- oder Tantalglühfadenlicht oder Wolframdrahtlicht nach Umrechnung der elektrischen Energie auf Wärmeverbrauch hierfür 1,28 bzw. 1,02 Cal. erfordern.

Hieraus ergibt sich die günstige Ökonomie des Auerlichtes, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß man hierfür nicht auf das verhältnismäßig teure, äthylenreiche (s. bei Äthylen) Leuchtgas angewiesen ist, sondern statt dessen auch Wassergas verwenden kann, was besonders in den Vereinigten Staaten von Nordamerika seit zwei Jahrzehnten im



größten Maße geschieht. Auch andere Gase sowie Spiritusdämpfe lassen sich als Heizmittel verwenden.

Der Vorteil des hängenden Strumpfes gegenüber dem aufrecht stehenden ist einerseits rein geometrisch darin begründet, daß die Strahlung überwiegend radial von oben nach unten, also gegen die Beleuchtungsobjekte hin gerichtet ist, andererseits durch die nach oben steigenden heißen Verbrennungsgase eine ausgiebige Vorwärmung von Gas und Luft bewirkt wird, sowie endlich darin, daß die zur Verbrennung erforderliche Luft besser zutreten kann. Strömt das Gas unter Druck als Preßgas gegen den Strumpf, so wird dadurch die Verbrennung konzentrierter und damit die Lichtaussendung noch mehr gesteigert.

Um nun für Invertlicht, wie es besonders in Eisenbahnwagen Verwendung findet, den Strumpf widerstandsfähiger gegen Erschütterungen zu machen, tränkt man die mit der Nitratlösung imprägnierten Strümpfe mit Wasserstoffperoxyd, wodurch das schon früher erwähnte Thoriumperoxydhydrat als zäher Kleister in den Gewebefasern abgeschieden wird, der nach dem Abbrennen die erhöhte Festigkeit einer eingetrockneten Gallerte zeigt, zum Unterschied von der locker-pulverigen Beschaffenheit des verglühten Nitrats.

**Wirkungsweise des Auerstrumpfes.** Auf Grund der Forschungen von Le Chatelier und Boudouard, von Nernst und Bose, Rubens sowie auch von Bunte weiß man, daß die Strahlung des Auerstrumpfes eine gefärbte Temperaturstrahlung ist. Je höher die Temperatur ist, um so größere Anteile der gesamten strahlenden Energie rücken auf den dem Auge sichtbaren Teil des Spektrums zu.

Nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz wächst die Gesamtstrahlung eines festen Körpers mit der vierten Potenz der absoluten Temperatur, aber von der Gesamtstrahlung besteht zunächst der weitaus größte Teil aus unsichtbaren Wärmestrahlen, und der Bruchteil, der sich unserem Auge als Lichtstrahlung kundgibt, wächst in noch höherem Maße mit der Temperatur. Erst bei 2500° fällt das Maximum der Gesamtstrahlung mit dem Maximum der sichtbaren Strahlung zusammen. Nun beträgt die Temperatur der verbrennenden Gase und damit auch die Temperatur des Auerstrumpfes ungefähr 1800°, bei Vorwärmung der Gase etwas mehr, so daß ein anderes lockeres Aschengerüst, etwa reine Thorerde, hinsichtlich des Leuchteffektes noch ziemlich mäßige Resultate geben müßte. Aber die in fester Lösung im Thoriumoxyd vorhandenen 0,9 Proz. Ceroxyd bewirken in wunderbar günstiger Weise eine selektive (auswählende) Strahlung<sup>1)</sup> des Gerüsts, so daß die Aussendung von Wärmestrahlen im ultraroten Spektrum außerordentlich zurücktritt zugunsten des Strahlungsmaximums im sichtbaren Gebiet.

Das in fester Lösung befindliche Ceroxyd „färbt“ die Thorerde in dem Sinne, daß das Emissionsmaximum in den sichtbaren Teil des Spektrums verschoben wird.

<sup>1)</sup> Siehe auch später bei den gefärbten Erden.



Sowohl absolut reines Thoroxyd als auch Ceroxyd geben eine weit schlechtere Lichtausbeute, und wenn man die Löslichkeitsgrenze des Ceroxyds im Thoroxyd (0,9 Proz.) überschreitet, wirkt das ungelöste, mechanisch beigemengte Ceroxyd unter Erhöhung der Wärmestrahlung nachteilig auf den Leuchteffekt.

**Cerium**, Zeichen **Ce**, Atomgewicht 140,25 (Sauerstoff = 16),  
Wertigkeit 3 und 4.

Schmelzpunkt  $623^{\circ}$ , spezifisches Gewicht 7,024.

Das Cer fällt in großer Menge bei der technischen Gewinnung von Thorerde ab und steht deshalb als verhältnismäßig billiges Material zu anderweitiger Verwendung. Eine solche hat das aus der Elektrolyse von geschmolzenem Cerchlorid erhaltliche Metall als Legierung mit Eisen erlangt, die beim Reiben an einer Stahlkante helle, sehr heiße Funken abspringen läßt, durch die man Benzin-, Spiritusdämpfe sowie Leuchtgas in bekannter Weise entzündet. Die Verbrennungswärme beträgt für 1 g-Äquivalent 56 Cal. und steht somit hinter der des Thoriums (= 81,5 Cal.) zurück.

Das Cer tritt als dreiwertiges Element in den Ceroverbindungen und als vierwertiges Element in den Ceriverbindungen auf.

Cerooxyd,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , kann nur durch Reduktion des Dioxyds mit metallischem Calcium erhalten werden, während das Dioxyd,  $\text{CeO}_2$ , beim Glühen aller Cero- oder Cerisalze mit flüchtigem Säurerest hinterbleibt. Ebenso ist das Cerohydroxyd, wie es aus Cerosalzen durch Laugen gefällt wird, unbeständig, färbt sich an der Luft rötlich bis violett und geht zuletzt in rein gelbes Cerihydroxyd über.

Wasserfreies Cerdioxyd ist im reinsten Zustande weiß mit ganz schwach gelblichem Stich, die geringsten Beimengungen von Praseodymoxyd färben rötlich, erheblichere von 1 Proz. an rotbraun bis dunkelbraun. In wässrigen Säuren ist das Cerdioxyd unlöslich, beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht gelbes, lösliches Cersulfat. Glüht man Cerdioxyd im trockenen, völlig reinen Wasserstoffstrome heftig, so erhält man ein dunkelblaues Ceroceroxyd,  $\text{Ce}_4\text{O}_7$ , das beim Erwärmen an der Luft zum Dioxyd verglimmt.

Während somit das Dioxyd weit beständiger ist als das Sesquioxyd, sind umgekehrt die farblosen Cerosalze beständiger als die gelben bis roten Cerisalze. Selbst Salzsäure und auch Wasserstoffperoxyd reduzieren die letzteren zur dreiwertigen Oxydationsstufe. Durch überschüssige Säure wird die Beständigkeit der Cerisalze erhöht, indem komplexe Salze, wie  $[\text{CeCl}_6]\text{Me}_2$  oder  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]\text{Me}_2$ , entstehen.

Das schön leuchtend rote Ceriammoniumnitrat,  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6](\text{NH}_4)_2$ , ist in konzentrierter Salpetersäure ziemlich schwer löslich, so daß man es in guter Ausbeute und, was für die Reindarstellung der Cerpräparate wichtig ist, frei von den anderen seltenen Erden auskristallisieren kann. Auch die sehr weitgehende Hydrolyse verdünnter Cerisalzlösungen dient zum Trennen des Cers von den übrigen seltenen Erden, indem beim Kochen basische Salze ausfallen.

Cero- und Cerisalze zeigen keine selektive Lichtabsorption, also keine Absorptionsbänder im Spektrum, sondern nur einseitige kontinuierliche Auslöschung am violetten Spektralende.



Um die Cerosalze zu Cerisalzen zu oxydieren, verwendet man Kaliumpermanganat in neutraler oder schwach alkalischer Lösung sowie insbesondere Ammoniumpersulfat in heißer, verdünnt schwefelsaurer Lösung, oder man oxydiert die Salzlösungen an einer Platinanode. Die Cerisalze dienen in der präparativen organischen Chemie bisweilen als gute Oxydationsmittel, indem sie z. B. Anilinsalze in Anilingrün und Anilinschwarz überführen, auch Anthracen zu Anthrachinon oxydieren.

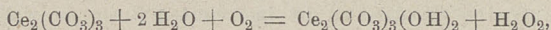
Der Übergang vierwertiger Cerionen in dreiwertige Ceroionen bewirkt gegenüber der Wasserstoffelektrode einen Spannungsunterschied von 1,57 Volt, weshalb stark dissoziierte Cersalze in wässriger Lösung nicht beständig sind, da das Oxydationspotential des Cerions größer ist als das des Sauerstoffs. Eine Lösung von Cerionen verhält sich demnach so, als wenn sie an Sauerstoff übersättigt wäre.

In alkalischen Lösungen wirkt ein Zusatz von Cerosalz als Reduktionsmittel, weil sich das Cerohydroxyd zum Cerihydroxyd oxydiert. Hierbei werden Silber-, Gold-, Quecksilberoxyd zu den Metallen, Cuprioxyd zu Cuproxyd reduziert. Versetzt man eine Cerosalzlösung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung und erwärmt gelinde, so scheidet sich eine Adsorptionsverbindung von Cerihydroxyd und Silber als tiefschwarzer, flockiger Niederschlag ab, woran man noch 0,004 mg Cerosalz in 2 ccm erkennen kann.

### Cerperoxyde.

Gibt man zu einer Cerosalzlösung Ammoniumacetat und etwas Wasserstoffperoxyd, so fällt beim Erwärmen auf 40° braunrotes Cerperoxydacetat aus, das so intensiv gefärbt ist, daß man noch 1 Tl. Cer in 10000 Tln. Flüssigkeit nachweisen kann.

Auch der Luftsauerstoff vermag ein Cerperoxyd zu bilden, wenn man eine Lösung von Cerosalz in konzentrierte Kaliumcarbonatlösung einträgt und das so entstandene Cerokaliumcarbonat mit Luft schüttelt. Allmählich färbt sich diese Lösung tief dunkelrot, indem zunächst Cerisalz und Wasserstoffperoxyd entsteht nach der Gleichung:



und weiterhin das Wasserstoffperoxyd die rotbraune Perceiverbindung erzeugt.

Ist bei dieser Autoxydation (s. unter Sauerstoff und Wasserstoffperoxyd) ein Akzeptor, wie arsenige Säure, zugegen, so verbraucht dieser das Wasserstoffperoxyd unter Bildung von arsensaurem Salz, und es entsteht die gelbe Ceriverbindung, die nicht mehr imstande ist, Sauerstoff aufzunehmen. Andere Akzeptoren an Stelle der arsenigen Säure, wie z. B. Traubenzucker, reduzieren nicht nur das Wasserstoffperoxyd und die Perceiverbindung, sondern auch die einfache Ceriverbindung zu Cerokaliumcarbonat, und dieses ist dann wieder fähig, neuerdings mit Luftsauerstoff Cerisalz und Wasserstoffperoxyd zu erzeugen, die abermals auf den Traubenzucker oxydierend wirken, so daß bei stärkeren Reduktionsmitteln das Cerokaliumcarbonat als Sauerstoffüberträger wirkt (Job, Engler und L. Wöhler).

Cerium und Thorium schließen sich gemäß ihrer Vierwertigkeit und nach ihren Atomgewichten zwanglos an das Titan und Zirkonium der vierten Gruppe des periodischen Systems an. Vielleicht kann man, wie B. Brauner ausführte, hier noch ein Element aus der Yttererdegruppe einreihen, nämlich das Terbium, Atomgewicht 159,2.

Urbain hat die Isolierung dieses Elementes durch Kristallisation des Wismutdoppelnitrats und des Äthylsulfats erreicht. Das Sesquioxyd,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ , ist weiß, die Lösungen sind farblos, doch tritt bei stärkerer Anreicherung ein schwaches Absorptionsband  $\lambda = 488$  auf. Das höhere Oxyd  $\text{TbO}_2$  ist



schwarz und erteilt selbst sehr großen Mengen der Yttererden gelbe bis dunkelzimtbraune Färbung. Nach Marc ist ein Erdgemisch mit 1,5 Proz.  $\text{TbO}_2$  ockerbraun gefärbt, und Spuren von Terbiumoxyd färben noch deutlich gelb.

**Farblose, dreiwertige seltene Erden.** Scandium, Yttrium, Lanthan, Gadolinium, Ytterbium.

Die Elemente dieser Erden sind zweifellos Homologe des Aluminiums und finden Platz in der dritten Gruppe des Systems. Die Dreiwertigkeit ist durch Molekulargewichtsbestimmungen der Acetylacetonate usw. sichergestellt. Die Basizität der Oxyde steigt vom schwach basischen Scandiumoxyd bis zu dem kalkähnlichen Lanthanoxyd innerhalb der einzelnen Glieder dieser Gruppe.

**Scandium, Sc,** Atomgewicht 44,1 ( $O = 16$ ),

entspricht in seinen Eigenschaften dem von Mendelejeff aus dem periodischen System vorhergesagten „Ekabor“. Es findet sich nicht nur in den Mineralien der seltenen Erden, sondern auch, wie Eberhard nachwies, in sächsischen und böhmischen Wolframiten und Zinnerzen bis zu 0,2 Proz. als Oxyd.

Dieses ist rein weiß, die farblosen Salze sind ähnlich denen von Beryllium, Thorium oder Zirkonium in erheblichem Grade hydrolytisch gespalten und neigen zur Komplexbildung, wie das zur Reinigung besonders geeignete, schwer lösliche Doppelsulfat  $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3 \text{K}_2\text{SO}_4$ , die Löslichkeit des Fluorids in konzentrierten Alkalifluoridlösungen und schließlich die Löslichkeit des Carbonats in Alkalicarbonatlösungen erweisen. Besonders charakteristisch ist das beim Einengen in der Siedehitze sich abscheidende, schwer lösliche Scandium-Natriumcarbonat,  $\text{Sc}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4 \text{Na}_2\text{CO}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$ .

Das Oxalat  $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$  ist in verdünnten Mineralsäuren viel leichter löslich als die anderen Erdoxalate dieser Gruppe und fällt nur bei großem Überschuß an Oxalsäure aus saurer Lösung annähernd vollständig aus. Alkalioxalate, im Überschuß zugesetzt, lösen das Oxalat wieder auf.

Wegen der schwach basischen Natur des Scandiumhydroxyds wird das Scandium gleich dem Zirkonium und Thorium, aber zum Unterschied von den anderen Cerit- und Yttererden, durch Natriumthiosulfatlösung in der Siedehitze vollständig gefällt.

**Yttrium, Y,** Atomgewicht 88,7.

Das Yttriumoxyd,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , bildet den Hauptbestandteil der Yttererden und läßt sich auf Grund seiner starken Basennatur von seinen Begleitern Ytterbium-, Erbium-, Holmium-, Dysprosium-, Terbium-, Gadoliniumoxyd trennen, entweder durch fraktionierte Fällung der Salzlösungen mittels verdünntem Ammoniak, oder durch teilweise Zersetzung der Nitrats im Schmelzfluß. Salze und Oxyd sind farblos, das letztere hat im Gemisch mit Zirkonerde zur Herstellung von Stäbchen gedient, die in der Nernstlampe, durch Wechselstrom oder Gleichstrom erhitzt, als Glühkörper wirkten.

**Lanthan, La,** Atomgewicht 139,0,

läßt sich aus den Cerit- und Monaziterden bei der Kristallisation der Ammonium- oder Magnesiumdoppelnitrats in den schwerst löslichen Anteilen konzentrieren.



Das Oxyd  $\text{La}_2\text{O}_3$  ist das stärkst basische unter den seltenen Erden, zieht im geglühten Zustande an der Luft Kohlensäure an und löscht sich mit Wasser unter Wärmeentwicklung, ähnlich wie gebrannter Kalk. Das Sulfat kann auch durch starkes Glühen nicht zersetzt werden. Oxyd und Salze sind farblos. Das Hydroxyd, wie es aus den Salzlösungen in der Kälte mit Ammoniak teilweise ausgefällt wird, färbt sich nach dem Auswaschen in Berührung mit Jod dunkelblau, wie Jodstärke. Nach W. Biltz führt man diese interessante Reaktion am besten in der Weise aus, daß man eine Lösung von Lanthanacetat mit etwas Jodjodkalium versetzt und vorsichtig so viel Ammoniak zugibt, daß die braungelbe Jodfärbung eben noch nicht verschwindet. Erwärmt man, so fällt allmählich ein dunkelblauer Niederschlag aus, indem das Jod von dem Hydrosol oder Hydrogel des Lanthanacetats adsorbiert wird.

### Gadolinium, Gd, Atomgewicht 157,3,

ist von Europium und Terbium nur sehr schwierig zu trennen mittels teilweiser Zersetzung der Nitrats oder mittels Kristallisation der Magnesiumwismutnitratsdoppelsalze.

Oxyd und Salze sind farblos, doch treten nach Urbain im ultravioletten Spektrum vier starke Absorptionsbänder bei  $\lambda = 311, 306, 305,5, 305$  auf.

Nach der Stärke der Basennatur steht das Gadoliniumoxyd,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , dem Yttriumoxyd am nächsten (Benedicks).

### Ytterbinerden.

Im schwächst basischen Teil der Yttererden findet sich ein Oxydgemisch, das man früher als Ytterbinerde bezeichnete. Daraus hat neuerdings Auer von Welsbach durch Fraktionierung der Ammoniumdoppeloxalate die Oxyde zweier Elemente, Aldebaranium, Ad, Atomgewicht 172,9, und Cassiopeium, Cp, Atomgewicht 174,2, isoliert.

Auch Urbain hat durch Kristallisation des Nitrats in salpetersaurer Lösung die alte Ytterbinerde gespalten und die Komponenten Neo-Ytterbium und Lutetium genannt. Desgleichen scheint ihm die Isolierung eines dritten Elementes, Celtium, gelungen zu sein.

**Gefärbte seltene Erden.** Neodym, Praseodym, Samarium aus der Ceritgruppe und Europium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium aus der Reihe der Yttererden.

Es ist schon beim Vorkommen der seltenen Erden erwähnt worden, daß den in überwiegender Menge vorhandenen farblosen Erden solche beigemischt sind, die das Licht außerordentlich scharf selektiv, d. h. auswählend, absorbieren, so daß man in dem von den Mineralien reflektierten oder noch schärfer in dem durch die Salzlösungen hindurchgegangenen Lichte charakteristische dunkle Absorptionsstreifen oder -bänder erblickt, aus denen man mit Sicherheit auf die Anwesenheit von seltenen Erden in den Gesteinen schließen kann.

Die hier beigegebenen Spektraltafeln zeigen diese höchst merkwürdige Erscheinung an den Aufnahmen mittels eines Steinheilschen Gitterspektralapparates. Gemessen wurden stets die Spektren 1. Ordnung.



Die Wellenlängenangaben beziehen sich allgemein auf die ungefähre Mitte des Absorptionsgebietes, nur bei breiteren Streifen wurden Anfang und Ende angegeben. Als Lichtquelle diente ein Auerglühstrumpf, weil dieser dem Tageslicht in der Intensitätsverteilung des sichtbaren Spektrums am nächsten kommt. Das Licht wurde mit einer Sammellinse auf den Spalt konzentriert.

Die unter das Farbenbild gezeichneten Kurven drücken die Intensität der Lichtabsorption graphisch aus, soweit dies die Schätzungen mit dem Auge gestatten. Das Rot ist von 710 an nicht mehr deutlich wahrzunehmen.

Die Präparate waren vom Verfasser im Laufe seiner Arbeiten über seltene Erden selbst dargestellt worden und sind teilweise in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft beschrieben worden.

Die Herstellung reiner Präparate dieser gefärbten Erden bietet die allergrößten Schwierigkeiten, weil die einzelnen Glieder einander in Basizität der Oxyde und Löslichkeit der Salze so nahe stehen, daß nur durch oft wiederholtes Umkristallisieren und teilweises Zersetzen der Nitrats im Schmelzfluß allmählich die Trennung erreichbar ist. Besonders gilt dies für das Holmium, von dem ein reines Material bisher wohl nicht dargestellt werden konnte.

#### Neodym, Nd, Atomgewicht 144,3,

wird gleich dem Praseodym aus dem von der Thorerdeindustrie abfallenden Gemisch der Monaziterden durch oftmalige Kristallisation des Magnesium- und Mangandoppelnitrats abgeschieden.

Das Oxyd  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  zeigt in völlig reinem Zustande nach dem Glühen eine hellblaue Färbung mit schwach rötlicher Fluoreszenz. Geringe Beimengungen von Praseodym oder Mangan erzeugen eine graubraune Mißfärbung.

Die Salze des Neodyms sind schön violettrosa gefärbt und zeigen eine prächtige Fluoreszenz von Rosa nach Blau und Violett, besonders deutlich, wenn man sie als feine Kristallpulver, wie z. B. das Oxalat, auf weißem Papier ausgebreitet, im auffallenden Sonnenlicht betrachtet.

Die Nitratlösung [s. die Farbentafel<sup>1)</sup>] zeigt im durchfallenden Licht die folgenden Hauptabsorptionen:  $\lambda = 677$ ,  $\lambda = 578-572$ ,  $\lambda = 532-509$ ,  $\lambda = 475$ ,  $\lambda = 469$ ,  $\lambda = 427$ .

#### Praseodym, Pr, Atomgewicht 140,9,

findet sich in den Ceriterdenmineralien in etwa halb so großen Mengen als das Neodym und wurde neben diesem von Auer von Welsbach aus dem alten Didym abgeschieden. Bei der fraktionierten Kristallisation der Ammonium-Magnesiumdoppelnitrats häuft sich das Praseodym zwischen Lanthan und Neodym an.

<sup>1)</sup> An Stelle des breiten Absorptionsbandes im Rot treten bei mittlerer Konzentration auf die Streifen  $\lambda 677$  und  $\lambda 740$ .



Der Name kommt von der grünen Farbe der Salze her, deren Absorptionsspektrum (s. die Tafel) Maxima bei  $\lambda = 597, 592, 481, 469, 444$  aufweist.

Das diesen Salzen zugrunde liegende Oxyd  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  ist gelb gefärbt, geht aber ebenso wie die Salze beim Glühen an der Luft in ein schwarzes Dioxyd,  $\text{PrO}_2$  oder  $\text{Pr}_4\text{O}_7$ ?, über.

Dieses höhere Oxyd macht aus Salzsäure Chlor frei, oxydiert Mangansalze zu Übermangansäure und wird im Wasserstoffstrom beim Glühen zu  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  reduziert.

Schon sehr geringe Mengen Praseodym färben ein cerhaltiges Erdgemisch zimtbraun, indem eine feste Lösung des Cerdioxyds mit dem Praseodymdioxyd entsteht.

### **Samarium, Sm, Atomgewicht 150,4,**

findet sich sowohl in den Mineralien der Ceriterden als auch in denen der Yttererden, wie Samarskit und Gadolinit. Bei der fraktionierten Kristallisation der Doppelnitrate geht das Samarium mit den Yttererden, zumal dem Gadolinium, in die leichtest löslichen Anteile. Das schwach gelbe Oxyd  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  bildet topasgelbe Salze, deren Lösungen folgende Hauptabsorptionsbänder aufweisen:  $\lambda = 560, 500, 480, 463, 417$ ; doch ist die Intensität dieser im Blau gelegenen Lichtauslöschungen erheblich geringer als bei Neodym und Praseodym.

### **Europium, Eu, Atomgewicht 152,0,**

kommt im Monazitsand nur zu 0,002 Proz. vor und steht in seinen Eigenschaften zwischen Samarium und Gadolinium. Urbain und Lacombe haben (1904) die Reindarstellung mittels der Kristallisation des Magnesium-Wismutnitratsdoppelsalzes erreicht. Das Oxyd  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  und die Salze sind schwach rosa gefärbt. In dem ziemlich schwachen Absorptionsspektrum treten hervor:  $\lambda = 525, 465$ .

Europium und Samarium bilden auch eine niedere Chlorverbindung,  $\text{EuCl}_2$  bzw.  $\text{SmCl}_2$ , wenn die wasserfreien Chloride im trockenen Wasserstoffstrom geglüht werden.

### **Dysprosium, Dy, Atomgewicht 162,5,**

wurde 1886 von Lecoq de Boisbaudran aus dem Holmium abgetrennt und von Urbain durch Kristallisation des Äthylsulfats sowie des Wismutnitratsdoppelsalzes völlig rein erhalten. Das farblose Oxyd  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  bildet grünlichgelbe Salze mit diffusen Absorptionsbändern  $\lambda = 753, 475, 451, 427$ .

### **Holmium, Ho, Atomgewicht 163,5?,**

ist aus den Yttererden von Holmberg mittels der Kristallisation des m-Nitrobenzolsulfonats wahrscheinlich ziemlich rein dargestellt worden. Das Oxyd ist schwach gelb, die Salze sind lichtorangegelb gefärbt und zeigen als Hauptabsorptionen  $\lambda = 639-640, 536, 486-485, 453-449, 420-417$ . In der beigefügten Tafel treten an dem nur annähernd reinen Präparat diese Bänder deutlich hervor.

### **Erbium, Er, Atomgewicht 167,7,**

wurde neuerdings (1908) von K. A. Hofmann aus den schwach basischen Anteilen der Yttererden durch kombinierte Anwendung der Nitrats-



zersetzung, Ammoniakfällung, Formiatkristallisation, Äthylsulfatkrystallisation usw. rein dargestellt. Das Oxyd  $\text{Er}_2\text{O}_3$  zeigt eine sehr schöne, zarte, rosa Farbe, desgleichen die Salze. Die Färbung erscheint dem unbewaffneten Auge ziemlich schwach, weil die Hauptabsorptionen im grünen Spektralteil von denen im Rot teilweise kompensiert werden. Mit dem Spektralapparat betrachtet, bietet sich ein sehr schönes Absorptionsbild (s. die Tafel) mit den charakteristischen Absorptionsstreifen  $\lambda = 653-651$ , 541, 523, 487-491, 453-450;  $\lambda = 420$  ist unsicher, weil hier im violetten Spektralgebiet die Beobachtung durch das Auge mangelhaft ist.

Die außerordentlich starke selektive Lichtabsorption der Erbiumsalze steht vielleicht im Zusammenhang mit der hohen Magnetisierungszahl, sie tritt noch viel stärker hervor beim reinen ausgeglühten Erbiumoxyd. Läßt man auf dieses nur zart rosa gefärbte Pulver das Licht vom positiven Krater einer Bogenlampe fallen und betrachtet in schräger Richtung das reflektierte Licht mit einem größeren Spektralapparat, so erblickt man sehr zahlreiche scharfe dunkle Linien, die gruppenweise und regelmäßig zu Banden angeordnet sind, deren Kanten durch starke Doppellinien gebildet werden. Diese Maxima entsprechen der Lage nach den Stellen der größten Absorptionen der Nitratlösungen nur ungefähr, indem sie im Vergleich zu diesen stark nach dem roten Ende zu verschoben sind.

Betrachtet man die trockenen Salze des Erbiums im reflektierten Licht, so gewahrt man keine auffallenden Unterschiede vom Spektrum der Lösungen, woraus folgt, daß durch Salzbildung die scharfen Absorptionslinien des Oxyds zu verhältnismäßig breiten Bändern verschwimmen. Man kann deshalb annehmen, daß die lichtabsorbierenden Elektronen des Oxyds bei der Salzbildung in ihren Schwingungen gehemmt werden, und es lassen sich weitere Schlüsse ziehen auf die Natur dieser Elektronen und ihre Beeinflussung durch chemische Bindungen.

Bei Verdünnung des Oxyds mit indifferenten Stoffen, wie Magnesiumoxyd, ändert sich das Linienabsorptionsspektrum nicht, wohl aber, sobald feste Lösungen entstehen, wie z. B. mit Zirkon-, Tonerde, Titanoxyd. Ähnliche Beobachtungen hat auch Waegner am Neodymoxyd gemacht.

Verglüht man ein Stück mit Erbiumnitratlösung getränkten Filtrierpapiers und bringt das Oxydhäutchen in eine Spiritusflamme, so sendet dieses Oxyd nicht, wie es sonst feste Körper tun, kontinuierliches Licht aus, sondern überwiegend grünes Licht, und mit dem Spektralapparat gewahrt man helle Emissionsmaxima an der Stelle der dunklen Absorptionen, die das Oxyd im reflektierten Licht zeigt.

### Thulium, Tu, Atomgewicht 168,5?,

liegt nach der Basennatur des Oxyds zwischen Erbium und dem Ytterbium; es ist von James durch fraktionierte Kristallisation der Bromate vielleicht rein dargestellt worden. Die Salze sollen eine blaßblaugrüne Färbung zeigen mit den Hauptabsorptionsstreifen bei  $\lambda = 702$ , 684 und 464. Nach Auer von Welsbach ist das Thulium nicht einheitlich, sondern in drei verschiedene Erdelemente zerlegbar.

Während sonst die Natur nach Atomgewichten und Eigenschaften scharf getrennte Elemente bietet, finden wir bei den seltenen Erden der zuletzt besprochenen beiden Gruppen Stoffe, die in ihrem chemischen Verhalten so geringe Unterschiede aufweisen, daß die vollkommene Trennung auch heute noch nicht endgültig gelungen ist.



Zwar fällt die basische Stärke der Oxyde innerhalb der Reihen (R. J. Meyer und O. Hauser, Die Analyse der seltenen Erden):

- + Lanthan, Cer (dreiwertig), Praseodym, Neodym, Samarium —
- + Yttrium . . . Gadolinium, Terbium, Erbium, Ytterbium . . .
- Scandium —

sehr erheblich in der Richtung von + nach —, aber die zwischenliegenden Elemente unterscheiden sich so wenig, daß z. B. die Sulfate bei 450 bis 550° gleicherweise völlig normal nach der Formel  $\text{Me}_2(\text{SO}_4)_3$  zusammengesetzt erhalten werden und bei 850 bis 950° gleicherweise basische Sulfate,  $\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ , entstehen, die, mit Ausnahme des Lanthan-sulfats, sämtlich bei 1050° in die Oxyde übergehen.

Versucht man die Erdelemente auf Grund ihrer Atomgewichte in das periodische System von Lothar Meyer und Mendelejeff einzureihen, so stößt man, zumal bei den Elementen der gefärbten Erden, auf große Schwierigkeiten, indem ihre Zahl größer ist als die im System verfügbaren Stellen.

Es fällt auf, daß innerhalb der Atomgewichte 140 bis 172 der Massenzuwachs der Atome einen viel geringeren und unbestimmteren Einfluß auf die Eigenschaften der betreffenden Atome ausübt als bei den übrigen Elementen.

Nach dem periodischen System schließen sich an die Aluminiumgruppe die Metalle Gallium, Indium, Thallium, die aber besonders im Thallium schon ausgeprägten Schwermetallcharakter besitzen. Diese drei Elemente wurden mit Hilfe der Spektralanalyse aufgefunden, da sie schon in der Flamme des Bunsenbrenners ein charakteristisches Emissionsspektrum liefern.

### Gallium, Ga,

Atomgewicht 69,9 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 3 und 2.

Schmelzpunkt 30,2°, spezifisches Gewicht 5,95 bei 20°.

wurde von Lecoq de Boisbaudran im Jahre 1875 in einer Zinkblende von Pierrefitte aufgefunden. Auch einige andere Blenden enthalten dieses Metall, aber nur in sehr geringen Mengen, günstigstenfalls zu etwa 0,001 Proz.

Mendelejeff hatte 1869 auf Grund des periodischen Systems die Existenz eines Elementes vorausgesagt, das er Ekaaluminium nannte, und auf dessen wesentlichste Eigenschaften er aus denen der benachbarten Elemente schloß. Die Entdeckung und die Untersuchung des Galliums bestätigten die Annahmen Mendelejeffs in glänzender Weise.

Im analytischen Verhalten steht das Gallium dem Zink am nächsten; denn es wird aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, desgleichen aus ammoniakalischer Lösung durch Schwefelammonium, wenn andere Metalle der Schwefelammoniumgruppe vorhanden sind. Zur Erkennung dienen zwei violette Emissionslinien im Spektrum.

Das Oxyd  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ist farblos und läßt sich durch Glühen im Wasserstoffstrom sublimieren. Das Hydroxyd gleicht dem Aluminiumhydroxyd und löst sich gleich diesem in überschüssigen Alkalilösungen.



Das Chlorid  $\text{GaCl}_3$  bildet farblose, an der Luft rauchende, sehr hygroskopische Kristalle vom Schmelzp.  $75,5^0$  und dem Siedep.  $215$  bis  $220^0$ , deren Dampfdichte die Formel  $\text{GaCl}_3$  bestätigt. Mit dem freien Metall setzt sich dieses Chlorid um zum gleichfalls farblosen Chlorür  $\text{GaCl}_2$  vom Schmelzp.  $164^0$  und Siedep.  $535^0$ .

Das Sulfat bildet mit Ammoniumsulfat einen typischen Alaun.

Die verdünnte Lösung des Sulfats scheidet beim Kochen ein basisches Sulfat aus, das sich zur Trennung vom Zinksulfat eignet.

Die Elektrolyse der alkalischen Hydroxydlösung führt zum bläulich-weißen, harten Metall.

### Indium, In,

Atomgewicht  $114,8$  (Sauerstoff =  $16$ ), Wertigkeit  $3, 2$  und  $1$ .

Schmelzpunkt  $155^0$ , Siedepunkt bei Rotglut, spezifisches Gewicht  $d_4^{13} = 7,12$ ,

wurde von Reich und Richter im Jahre 1863 in einer Freiburger Zinkblende an der blauen und violetten Linie des Flammenspektrums entdeckt und später auch in Zinkblenden vom Harz vorgefunden. In neuerer Zeit ist dieses seltene Element von Thiel näher untersucht worden.

Das gelbe Indiumsulfhydrat wird aus den Salzen durch Schwefelwasserstoff gefällt, löst sich nur wenig im Schwefelammonium, geht beim Erhitzen im Schwefelwasserstoff in das rote Sulfid,  $\text{In}_2\text{S}_3$ , und beim Glühen im Wasserstoffstrom in ein Sulfür,  $\text{In}_2\text{S}$ , über.

Das Chlorid,  $\text{InCl}_3$ , ist dem Aluminiumchlorid ähnlich, desgleichen entsprechen das Sulfat und der zugehörige Ammoniumalaun sowie das Hydroxyd den Aluminiumverbindungen.

Zum Unterschied von Aluminium und übereinstimmend mit dem Gallium bildet das Indium auch Chlorür,  $\text{InCl}_2$ , als farblose Kristallmasse, die aber durch Wasser in das Trichlorid und das freie Metall zerlegt wird. Zudem ist auch ein Monochlorid,  $\text{InCl}$ , dargestellt worden.

Das Metall läßt sich leicht durch Elektrolyse gewinnen, ist silberweiß und bleiähnlich zähe, schwer flüchtig, verbrennt bei Rotglut an der Luft mit bläulichvioletter Flamme zu dem glühbeständigen, kaum schmelzbaren, hellgelben Oxyd  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Oxydierende Säuren, wie Salpetersäure, lösen das Metall leicht auf, Salzsäure und Schwefelsäure dagegen nur langsam unter Wasserstoffentwicklung.

### Thallium, Tl,

Atomgewicht  $204,0$  (Sauerstoff =  $16$ ), Wertigkeit  $3$  und  $1$ .

Schmelzpunkt  $301^0$ , Siedepunkt gegen  $1700^0$ ; bei Weißglut im Wasserstoffstrom destillierbar, spezifisches Gewicht  $d_{11}^{11} = 11,85$ , spezifische Wärme  $0,033$ . Die Dampfdichte oberhalb  $1700^0$  entspricht  $\text{Tl}_2$ -Molekülen.

Thalliumreiche Mineralien sind nur der selen- und kupferhaltige Crookesit und der Lorandit, ein Sulfarsenit des Thalliums. Dagegen ist das Thallium, allerdings nur mit geringer Konzentration; weit verbreitet in Glimmern, Kalisalzen und besonders in Pyriten, bei deren technischer Abröstung es in den Flugstaub und Schlamm der Bleikammern gelangt. Namentlich die westfälischen Kiese enthalten neben Zink auch Thallium, und beim Lösen des Zinkoxyds wird ein Teil des Thalliums mitextrahiert und kann aus der Lösung durch metallisches Zink gleichzeitig mit Kupfer und Cadmium gefällt werden. Hieraus



wie aus dem Schlamm der Bleikammern löst man das Thallium mittels verdünnter Schwefelsäure und scheidet dann aus der Sulfatlösung mittels Jodkalium das reine Jodür  $TlJ$  ab. Dieses wird durch Abrauchen mit Schwefelsäure in Sulfat und freies Jod übergeführt.

Das metallische Thallium ist durch Elektrolyse der Salzlösungen leicht abzuscheiden, da die Zersetzungsspannung in ionennormaler Lösung gegenüber der Wasserstoffelektrode nur  $-0,32$  Volt beträgt.

Äußerlich und vielfach auch im chemischen Verhalten gleicht das Thallium dem Blei ganz auffallend, es ist weich und zähe, weißglänzend, oxydiert sich an feuchter Luft bald zum Hydroxyd bzw. Carbonat, hat ein hohes spezifisches Gewicht und niederen Schmelzpunkt (s. oben).

Höchst charakteristisch ist die prächtig grüne Farbe, welche alle Thalliumverbindungen der Bunsenflamme erteilen, und die von einer hellgrünen Linie  $\lambda = 535$  (s. die Spektraltafel) herrührt. Weil das Thallium in ziemlich beträchtlichen Mengen zu beschaffen ist, kann man so monochromatisch grünes Licht vorteilhaft erzeugen. Auf Grund dieser Flammenfärbung wurde das Thallium 1861 von Crookes entdeckt und entsprechend benannt nach dem griechischen Wort  $\thetaαλλός$  = grüner Zweig. Die genauere Untersuchung verdanken wir Lamy 1862.

Wie schon beim Jod erwähnt wurde, finden sich die Eigenschaften der Thalliumsalze in auffälligster Weise bei den Diphenyljodoniumsalzen,  $(C_6H_5)_2J.X$ , wieder, so daß man die Gruppe  $(C_6H_5)_2J$  — geradezu als synthetisches Thallium bezeichnet hat.

In Salpetersäure und Schwefelsäure löst sich das Thallium ziemlich leicht auf, an der Luft unter Wasser entsteht das in Wasser und Alkohol lösliche

Thalliumhydroxydul,  $TlOH + H_2O$ , das nach seiner stark alkalischen Reaktion sich den Alkalien anschließt, wie auch die meisten Thalliumverbindungen sich vom einwertigen Atom  $Tl$  ableiten. Zur Darstellung des Hydroxyduls zersetzt man Thalliumsulfat mit Ätzbaryt und dampft die wässrige Lösung unter Kohlensäureausschluß ein, bis sich die gelben rhombischen Prismen,  $TlOH.H_2O$ , ausscheiden. Bei  $100^\circ$  verliert das Hydroxydul Wasser und hinterläßt das schwarze Oxydul  $Tl_2O$ , das bei  $300^\circ$  zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt und mit Wasser wieder das Hydroxydul bildet.

Entsprechend seiner alkaliartigen stark basischen Natur bildet das Thalliumoxydul auch Silikate, und man stellt aus Mennige, Thalliumcarbonat und Quarzsand ein Thalliumflintglas dar, das infolge des hohen spezifischen Gewichts (bis zu 5,6) das Licht noch stärker bricht als Kaliumbleiflintglas und deshalb für optische Zwecke dient.

Außer dem Oxydul bildet das Thallium auch ein dem dreiwertigen Metall entsprechendes Oxyd,  $Tl_2O_3$ , das als schwarzes Pulver auftritt, wenn das Metall in reinem Sauerstoff erhitzt wird. Das Hydroxyd,  $(TlO).OH$ , wird aus dem Hydroxydul durch Wasserstoffperoxyd als braunes Pulver gefällt.

Wir werden in der Folge noch oftmals die Erscheinung antreffen, daß ein Metall in mehreren Oxydationsstufen auftritt, und es sei bemerkt, daß man nach altem Gebrauch die niedrigere Sauerstoffverbindung Oxydul, die höhere Oxyd nennt. Kürzer macht man die niedere Stufe



durch den Buchstaben *o*, die höhere durch *i* kenntlich, und spricht so von Thalloverbindungen,  $Tl.X$ , und von Thallverbindungen,  $Tl:X_3$ . Die letzteren wurden neuerdings von Rabe, sowie insbesondere im Hinblick auf ihre Lichtempfindlichkeit von Benrath näher untersucht.

Thallocarbonat,  $Tl_2CO_3$ , vom Schmelzp.  $272^0$  löst sich bei Zimmertemperatur zu ungefähr 5 Tln. in 100 Tln. Wasser auf mit alkalischer Reaktion, wonach sich das Thallium von den anderen Schwermetallen scharf unterscheidet und an die Alkalimetalle anschließt (s. auch oben beim Hydroxyd).

Thallosulfat,  $Tl_2SO_4$ , ist mit Kaliumsulfat isomorph und bildet gleich diesem einen Alaun,  $AlTl(SO_4)_2 + 12 H_2O$ , ist aber in Wasser ziemlich schwer löslich. Auch das Thallisulfat,  $Tl_2(SO_4)_3 + 7 H_2O$ , bildet Alaune, indem hier das dreiwertige Aluminium durch das gleichfalls dreiwertige Thallium ersetzt wird.

Thallonitrat,  $TlNO_3$ , bildet große, rhombische Säulen, die bei  $205^0$  schmelzen und sich in Wasser ziemlich leicht zu neutralen Lösungen auflösen (bei Zimmertemperatur 10 g, bei  $58^0$  44 g, bei  $100^0$  414 g auf 100 g Wasser). Das Thallinitrat,  $Tl(NO_3)_3$ , kristallisiert wasserhaltig, ist leicht zerfließlich und hydrolysierbar.

Sehr charakteristisch sind die Thallohalogenide, die vielfache Übereinstimmung mit den Silber- und Bleiverbindungen aufweisen.

So ist das Thallofluorid,  $TlF$ , gleich dem Fluorsilber schon in kaltem Wasser leicht löslich, während das Thallochlorid,  $TlCl$ , wie das Chlorsilber oder Chlorblei durch Salzsäure oder Chloride als weißer Niederschlag gefällt wird, der bald kristallinisch wird und sich in Wasser nur schwer auflöst (0,34 g auf 100 g Wasser bei  $20^0$ ). Das dem Kaliumchloroplatinat entsprechende Salz  $PtCl_6Tl_2$  ist in Wasser fast unlöslich.

Thallichlorid,  $TlCl_3$ , wird erhalten, indem man  $TlCl$  unter Wasser erst mit Brom versetzt und dann dieses unter Einleiten von Chlor abdestilliert. Die schön kristallisierenden Doppelsalze  $TlCl_6K_3$  und  $TlCl_5K_2$  entstehen beim Erhitzen entsprechender Mengen  $TlCl$ ,  $KCl$  und  $KClO_3$  mit Salzsäure und nachfolgendem Abkühlen (H. Kreusler).

Thallobromid und Thallojodid sind dem Chlor- bzw. Jodsilber ähnlich. Das tiefgelbe  $TlJ$  löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser etwa im Verhältnis 1:17000, bei  $100^0$  1:800, schmilzt bei  $439^0$  und dient zur quantitativen Bestimmung von Thallium. Beim Erhitzen färbt sich  $TlJ$  rot, wird aber beim Abkühlen wieder gelb.

Thallosulfid,  $Tl_2S$ , fällt aus alkalischen oder schwach sauren Thalliumsalzlösungen durch Schwefelwasserstoff als schwarzer, öfters kristalliner Niederschlag, der sich in Schwefelammonium nicht löst. Mit überschüssigem gelben Schwefelammon entsteht das gelbliche Polysulfid,  $Tl_2S_5$ .

Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist, vereinigt das Thallium die Eigenschaften der Alkalimetalle mit denen von Silber und Blei. In physiologischer Hinsicht nähert es sich dem Quecksilber und wirkt, zumal in den leichter löslichen Verbindungen, als typisches Schwermetallgift.

**Schwermetalle aus der Gruppe der Erdalkalimetalle, Zink, Cadmium, Quecksilber.**

Nach dem periodischen System der Elemente reihen sich diese Schwermetalle zwischen Calcium, Strontium, Baryum ein. Rein formell besteht auch hinsichtlich der Wertigkeit eine Übereinstimmung, insofern als 1 At. dieser Metalle 2 At. Wasserstoff zu ersetzen vermag. Das nach dem Atomgewicht über dem Baryum stehende Quecksilber tritt



auch einwertig auf und erinnert in dieser Oxydationsstufe an das Kupfer. Als typische Schwermetalle weichen Zink, Cadmium und Quecksilber von Calcium, Strontium und Baryum nach den Eigenschaften so erheblich ab, daß keine weiteren Vergleichspunkte, abgesehen von der oben berührten Wertigkeit, sich ergeben.

### Zink, Zn,

Atomgewicht 65,37 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 2.

Schmelzpunkt  $419,4^{\circ}$ , Siedepunkt unter Atmosphärendruck  $920^{\circ}$ , im Kathodenvakuum bei  $550^{\circ}$  destillierbar, die Dampfdichte vom Siedepunkt bis  $1740^{\circ}$  entspricht den einatomigen Zn-Molekülen. Spezifisches Gewicht  $d_{40}^{200}$  für ungepreßtes Metall 6,922, für gepreßtes Metall 7,2.

Spezifische Wärme bei  $33^{\circ} = 0,093$ , bei  $50^{\circ} = 0,0935$ .

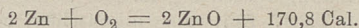
**Vorkommen.** Als Zinkmineralien kommen in Betracht die Zinkblende, ZnS, der Galmei oder Zinkspat,  $\text{ZnCO}_3$ , das kieselsaure Zink, auch Zinkglas oder Kieselzinkspat genannt. In vielen Eisenkiesen, besonders in westfälischen, findet sich Zinkblende als technisch nicht unwichtige Beimengung.

### Gewinnung.

Die Darstellung des freien Metalles war in China und Indien schon im 13. Jahrhundert bekannt, gelang in Europa aber erst Ende des 18. Jahrhunderts, obwohl man schon gegen Ausgang des Mittelalters den Galmei gebrauchte, um das Kupfer zu veredeln, indem bei der Verhüttung der gemischten Erze die als Messing bekannte wertvolle Kupfer-Zinklegierung entstand. Wegen der Flüchtigkeit des Zinkmetalls bei den zur Reduktion des Oxyds erforderlichen hohen Temperaturen entwich das Zink, und der Dampf verbrannte zu weißem lockeren Zinkoxyd, das man Lana philosophica (philosophische Wolle) nannte.

Erst nachdem Ruberg die heute noch gültige Destillation der Dämpfe aus tönernen Retorten, sogenannten Zinkmuffeln, anwandte, konnte man das freie Zinkmetall herstellen.

Wegen der hohen Bildungswärme des Oxyds:



verläuft die Reduktion mit Kohle:  $\text{ZnO} + \text{C} = \text{Zn} + \text{CO}$  unter Wärmeverbrauch erst bei 1100 bis 1300°, demnach weit oberhalb des Siedepunktes von Zink.

In den zunächst kalten Vorlagen sammelt sich aus dem Zinkdampf ein lockeres graues, aus Oxyd und Metall bestehendes Pulver, der Zinkstaub; später, wenn die Vorlagen über  $420^{\circ}$  erwärmt sind, kondensiert sich tropfbar flüssiges Metall. Steigt die Temperatur der Vorlagen über  $600^{\circ}$ , so entweicht teilweise Zinkdampf. Wegen des bis jetzt unvermeidlichen Verlustes von 10 bis 25 Proz. Zink gehört die Zinkdestillation zu den unvollkommensten metallurgischen Prozessen.

Das zunächst erhaltene Rohzink enthält 97 bis 98 Proz. Zn, 1 bis 3 Proz. Blei und zudem Arsen, so daß beim Lösen von Rohzink in Säuren stets Arsenwasserstoff auftritt (s. dort).

Durch Umschmelzen in kleinen Flammenöfen im Reduktionsfeuer gewinnt man das raffinierte Zink mit etwa 1 Proz. Blei.

Am reinsten, nämlich 99,9 Proz., ist das Elektrolytzink, das man aus Rohzink herstellt, indem man dieses als Anode in einer Chlorzinklösung



auflöst und an der Kathode wieder abscheidet. Aus den Kiesabbränden löst man das Zinkoxyd mittels verdünnter Salzsäure, neuerdings auch mittels Ferrisulfatlösung und scheidet aus der Lösung gleichfalls elektrolytisch das Metall ab, indem man zylindrische rotierende Kathoden anwendet und das Zink während der Abscheidung festwalzt. Als Anodenmaterial dient bei Chlorzinklösungen Retortengraphit, bei Zinksulfatlösungen Bleidioxid auf Bleiblech. Ungünstig für diese Elektrolyse ist zunächst der hohe Energieverbrauch, weil das Äquivalentgewicht des Zinks nur 32,69 beträgt, und 4 Volt Spannung erforderlich sind.

Die Gesamtproduktion an Zink betrug 1909 gegen 800 000 t, wozu die Vereinigten Staaten (New-Jersey) 31 Proz., Deutschland (zumal Oberschlesien) 28 Proz., Belgien 21 Proz. (aus ausländischen Erzen), England 7,6 Proz. beitrugen. Der Handelspreis war 45  $\text{M}$  für 100 kg.

Das Zink ist ein bläulichweißes, glänzendes Metall von blättrig kristallinem Gefüge, bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich spröde, läßt sich aber bei 100 bis 150° leicht zu Blech auswalzen und zu Draht ziehen. Bei 205° wird das Zink wiederum spröde, und zwar in dem Maße, daß es sich leicht pulvern läßt.

An der Luft oxydiert sich das Metall oberflächlich zu Zinkoxyd bzw. basischem Zinkcarbonat, die eine dichte, festhaftende Schicht bilden, so daß der weitere Zutritt von Luft ausgeschlossen und damit ein tieferes Eindringen von Rost verwehrt wird. Wegen dieser vorteilhaften Eigenschaft dient Zinkblech zum Bedecken von Dächern, für Badewannen, Eisschränke sowie besonders zum Verzinken von Eisenblech und Eisendraht (Telegraphendrähte). Hierfür wird das Eisen durch Abbeizen mit Säuren von Oxyd vollständig gereinigt und in geschmolzenes Zink eingetaucht.

Für Rotguß (Tombak) setzt man dem Kupfer bis 18 Proz. Zink zu, für Gelbguß (Messing) 18 bis 50 Proz. Zink, für das gegen Seewasser beständige Muntzmetall 40 Proz. Zink.

An der Luft bis zum Siedepunkt erhitzt, verbrennt das Zink mit heller bläulichweißer Flamme. Um dies zu zeigen, erhitzt man 20 g Zink in einem mit durchlochtem Deckel bedeckten Tiegel auf dem Gebläse, so daß der Zinkdampf aus der Öffnung herausdringt, wo er zu weißem, wolligem Zinkoxyd verbrennt. Noch einfacher kann man die Verbrennbarkeit des Zinks vorführen, indem man Zinkstaub in eine Flamme bläst oder Zinkwolle (feinst ausgezogenes Metall) in die Flamme hält (O. Ohmann).

Wegen der hellen Lichtentwicklung wird Zinkdraht, meist zusammen mit Magnesiumdraht, zu Fackeln verarbeitet.

Nach der im allgemeinen Teil über die Metalle gegebenen Spannungsreihe übertrifft das Zink den Wasserstoff bei weitem hinsichtlich der Fähigkeit, als positiv geladenes Zinkion in Lösung zu gehen. Taucht aber reines Stangenzink mit blanker Oberfläche in verdünnte Schwefelsäure, so wird trotzdem keine Wasserstoffentwicklung sichtbar, weil der nach der Gleichung  $\text{Zn} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{++} + 2\text{H}$  entladene Wasserstoff an der Oberfläche des Metalles haften bleibt und zunächst nicht als molekulares Gas  $\text{H}_2$  entweichen kann. Diese Hemmung findet an den edleren Metallen Kupfer, Silber, Gold und zumal rauhem Platin nicht



statt, und man kann durch bloße Berührung der Zinkstange mit einem Platinblech oder Platindraht an diesen den Wasserstoff in Gasblasen entweichen lassen, während das Zink als Ion in Lösung geht. Am meisten befördert wird dieser Vorgang, wenn durch Zusatz von Kupfersulfat, Silbernitrat oder Platinchlorid auf der Oberfläche des Zinks kleine Mengen der genannten Metalle niedergeschlagen werden. Bei den weniger reinen Sorten von Handelszink genügen die vorhandenen Beimengungen von Kupfer, Eisen, Blei, Arsen, um die Wasserstoffentwicklung in sauren oder alkalischen Flüssigkeiten zu beschleunigen. Der an den Fremdmetallen austretende Wasserstoff wirkt kräftig reduzierend (s. bei Wasserstoff), wie man besonders mit dem Kupferzinkpaar zeigen kann. Dieses stellt man aus Zinkgranalien durch Übergießen mit verdünnter Kupfervitriollösung und Abwaschen mit Wasser dar.

Wegen seiner starken elektromotorischen Wirksamkeit dient Zink in ausgedehntem Maße zur Herstellung der Lösungselektroden in galvanischen Elementen. Hierfür wird das Zink bisweilen durch Abreiben mit Quecksilber oberflächlich amalgamiert, weil das Quecksilber im Gegensatz zu den meisten anderen edleren Metallen (s. vorhin) im offenen Element die Entwicklung von Wasserstoff am Zink hemmt und dieses so vor nutzlosem Verbrauch während der Ruhezeiten schützt.

Auch heiße Kalilauge löst Zink unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Zinkat,  $\text{ZnO}_2\text{KH}$ , namentlich in Gegenwart von Eisenpulver. Aus demselben Grunde ist Zinkstaub in alkalischer oder ammoniakalischer Flüssigkeit ein gutes Reduktionsmittel, z. B. für die Überführung von Salpeter in Ammoniak, von Azobenzol in Hydrazobenzol, von Nitrobenzol in Phenylhydroxylamin usw.

Im Gemenge mit gelöschtem Kalk entwickelt Zinkstaub bei höherer Temperatur lebhaft Wasserstoff, wie schon bei diesem Element angegeben worden ist.

### Zinkverbindungen.

Zinkoxyd,  $\text{ZnO}$ , kommt durch Beimengungen rötlich gefärbt als Rotzinkerz in der Natur vor und bildet sich nach dem Vorausgehenden beim Verbrennen des Metalles, woraus das Auftreten von kristallisiertem Zinkoxyd in Hochöfen sich erklärt. Die ebenso beim Verbrennen des Metalles entstehende Lana philosophica, in der Pharmazie Flores zinci genannt, ist ein lockeres, rein weißes, in der Hitze gelbliches Pulver, das in der Behandlung von Hautkrankheiten Verwendung findet. Mit Öl verrieben, wird das Zinkoxyd als Zinkweiß gebraucht für Anstriche, die durch Schwefelwasserstoff und durch Licht nicht verändert werden. Mit Kobaltnitratlösung befeuchtet und geglüht, liefert das Zinkoxyd ein schön grünes Pulver, Rinmans Grün, das als Malerfarbe dient. Rinmans Grün besteht nach Hedvall aus Mischkristallen von Zinkoxyd und Kobaltoxydul (s. dort).

In Wasser löst sich Zinkoxyd nicht merklich und reagiert demgemäß neutral. Verdünnte Säuren lösen zu Salzen, in denen das Zink-



oxyd als Base fungiert, verdünnte Alkalilaugen lösen zu Zinkaten, wie  $\text{ZnO}_2\text{NaH} + 3\text{H}_2\text{O}$ , die das Zinkoxyd als negativen Bestandteil enthalten. Zinkoxyd zeigt demnach ein amphoteres (beiderseitiges) Verhalten (siehe bei Tonerde).

Zinksulfat, Zinkvitriol,  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ , wird im großen aus Zinkblende ( $\text{ZnS}$ ) durch oxydierendes Rösten an der Luft dargestellt, entsteht aber auch beim Lösen von Zink oder Zinkoxyd in Schwefelsäure. Es kristallisiert in großen, farblosen, mit dem Bittersalz und den anderen Vitriolen isomorphen rhombischen Säulen, löst sich in 100 Tln. Wasser bei  $9^\circ$  zu 47, bei  $15^\circ$  zu 51, bei  $25^\circ$  zu 58, bei  $39^\circ$  zu 70 Tln.  $\text{ZnSO}_4$  mit schwach saurer Reaktion infolge teilweiser Hydrolyse. Oberhalb  $39^\circ$  tritt ein Hydrat mit  $6\text{H}_2\text{O}$  auf, bei  $100^\circ$  hinterbleibt das Monohydrat.

Zinkvitriol dient in der Medizin als *Zincum sulfuricum* wegen seiner eiweißfällenden Wirkung als mildes Ätz- und Desinfektionsmittel. Im Magen wirken alle löslichen Zinkverbindungen brechenenerregend.

Zinkchlorid,  $\text{ZnCl}_2$ , Chlorzink, kristallisiert aus Wasser meist mit 3 Mol Kristallwasser, das wasserfreie Salz schmilzt bei  $262^\circ$ , siedet bei  $730^\circ$  und zieht sehr lebhaft Feuchtigkeit an, weshalb es in der synthetischen Chemie vielfach verwendet wird, um Reaktionen zu bewirken, die unter Wasseraustritt verlaufen. In Wasser löst sich das wasserfreie Zinkchlorid ähnlich wie das wasserfreie Magnesiumchlorid unter beträchtlicher Erwärmung zu einer ätzenden, sauer reagierenden Flüssigkeit, die Cellulose in eine stärkeähnliche, durch Jod färbbare Masse verwandelt, weshalb Chlorzinkjodlösung zum mikroskopischen Nachweis der Zellmembranen dient. Auch das Imprägnieren von Balken und Holzschwellen mit Chlorzinklösung beruht auf diesem Quellungsvorgang, des Holzstoffes, der beim Eintrocknen einen luftundurchlässigen Überzug auf den Fasern gibt, wodurch diese vor den Atmosphärenpilzen geschützt werden. Zudem wirkt das Chlorzink antiseptisch und verhindert Pilzwucherungen. Weil das Chlorzink unter Bildung basischer Salze Metalloxyde auflöst, wird es zum Abbeizen von Metallen zum Zwecke des Lötens oder Verzinkens gebraucht.

Gibt man zu gelösten Zinksalzen Ammoniakwasser, so fällt zunächst ebenso wie mit Laugen kleisterartig gequollenes Zinkhydroxyd aus, ein Überschuß von Ammoniak löst es wieder auf unter Bildung von Zinkammoniaksalzen, wie  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2$ , in denen das Zinkatom mit den Ammoniakmolekülen in derselben Weise zu Komplexen vereinigt ist, wie in den Hydraten mit dem Wasser (s. bei Aluminiumchlorid). Wir werden auf diese Metallammine bei Nickel und Kobalt noch näher eingehen.

Die entsprechende Chlorzinkammoniakverbindung, bei höheren Temperaturen  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{ZnNH}_3\text{Cl}_2$ , dient als Ammoniakzuführendes Mittel bei der Synthese des gelben Auraminfarbstoffs.

Zinkcarbonat,  $\text{ZnCO}_3$ , bildet, wie schon erwähnt, das Mineral Zinkspat oder Galmei. Durch Fällern von Zinksalzen mit Alkali-



carbonaten erhält man, ähnlich wie bei *Magnesia alba*, ein basisches Carbonat von wechselnder Zusammensetzung.

Zinksulfid,  $\text{ZnS}$ , in der Mineralogie als regulär kristallisierte Zinkblende bekannt, fällt als amorpher weißer Niederschlag aus Zinksalzlösungen durch Schwefelammonium oder durch Schwefelwasserstoff nieder, wenn man die hydrolytisch abgespaltene Mineralsäure neutralisiert oder ihre Wirksamkeit durch Neutralsalze wie Ammoniumsulfat herabdrückt. Hierbei, wie auch bei manchen anderen Schwermetallsulfiden, s. Kobalt- und Nickelsulfid, macht man die auffällige Beobachtung, daß verhältnismäßig geringe Konzentrationen freier Säure, z. B. Salzsäure, oder Schwefelsäure, die anfängliche Fällung von Sulfid aus dem Salz durch Schwefelwasserstoff verhindern, wogegen die bereits fertige Fällung gegen erheblich konzentriertere Säuren beständig bleibt.

Es erklärt sich diese Erscheinung daraus, daß aus den Ionen des Metalles und dem Schwefelwasserstoff zunächst einfach molekulare, gegen Säuren empfindliche Sulfide entstehen, deren Bildung also durch freie Säure verhindert wird. Sobald aber diese Primärsulfide nach Abstumpfung der Säure zustande gekommen sind, polymerisieren sie sich zu den unlöslichen, gegen Säuren viel beständigeren Sekundärsulfiden, deren Zersetzung viel konzentriertere Säuren erfordert, als die der Primärsulfide.

Wenn wir die allein isolierbaren Sekundärsulfide formulieren, z. B. zu  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CoS}$ ,  $\text{NiS}$ , so drücken wir damit nur die stöchiometrische Zusammensetzung: 1 At. Zink auf 1 At. Schwefel, aus, ohne die Molekulargröße zu kennen. Denn wie schon öfters hervorgehoben wurde, können wir das Molekulargewicht nicht von festen, sondern nur von gelösten oder verdampften Stoffen bestimmen. Strenge genommen, müßten wir feste Stoffe stets mit dem Index  $n$  formulieren, wie  $(\text{ZnS})_n$ ,  $(\text{CoS})_n$ ,  $(\text{NiS})_n$ , was aber zu unliebsamen Weitläufigkeiten führen würde.

Glüht man das amorphe Zinksulfid in Gegenwart geringer Mengen von Alkalichloriden und Magnesiumchlorid im Schwefelwasserstoffstrom, so geht es in hexagonale Kriställchen über, die den Mineralogen als Würtzit bekannt sind. Enthält dieses kristallisierte Zinksulfid Spuren von Kupfer (1:10 000), so erlangt es die Fähigkeit, nach Belichtung im Dunkeln fortzuleuchten (s. Kalkphosphore), sowie unter dem Antrieb von Röntgenstrahlen oder den  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen radioaktiver Stoffe aufzuleuchten (K. A. Hofmann). Unter dem Namen Sidotsche Blende dienen solche Präparate für Röntgenschirme oder für den Nachweis stärkerer radioaktiver Materien. Geringe Mengen Schwefelmangan (1:5000) erteilen solchem kristallisierten Schwefelzink die Eigenschaft der Tribolumineszenz, d. h. beim Reiben oder Schütteln mit harten Teilchen, wie Glasperlen, blitzen die Kriställchen auf mit rötlichem Lichte (F. Giesel).

Im großen Maßstabe wird neuerdings das amorphe Schwefelzink als weiße Anstrichfarbe gebraucht, zumeist in Form von Lithopon, das man durch Fällung von Zinksulfatlösung mit Schwefelbaryum darstellt, und das demgemäß ein Gemisch von Schwefelzink und Baryumsulfat ist.



## Cadmium, Cd,

Atomgewicht 112,40 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 2.

Schmelzpunkt  $320,9^{\circ}$ , Siedepunkt  $778$  bis  $780^{\circ}$ , im Vakuum  $440^{\circ}$ , spezifisches Gewicht für ungepreßtes Metall  $d_{4}^{20} = 8,60$ , für gepreßtes Metall  $8,65$ , spezifische Wärme  $0,055$ . Dampfdichte ( $H_2 = 2$ )  $111,30$ , entsprechend einatomigen Molekülen.

### Vorkommen.

Dieses Metall findet sich, wie der Name von Cadmia = Galmei ausdrücken soll, als Begleiter von Zink in dessen Erzen und wurde von Stromeyer und Hermann im Zinkstaub aufgefunden.

Wegen der beträchtlichen Flüchtigkeit geht beim Destillieren und auch beim Verbrennen von rohem Zink das Cadmium in die ersten Anteile über und wird daraus auf Grund der Fällbarkeit von gelbem Schwefelcadmium mit Schwefelwasserstoff aus verdünnt schwefelsaurer Lösung abgetrennt und schließlich durch Reduktion des Oxyds unter Luftabschluß als Metall gewonnen. Dieses ist wie das Zink glänzendweiß, aber viel weicher und duktiler. An der Luft erhitzt, verbrennt das Cadmium zu einem braunen Rauch von  $CdO$ .

Die chemische Energie ist erheblich geringer als die vom Zink, so daß die Spannung von Cadmiummetall in ionennormaler Lösung die des Wasserstoffs nur um  $0,42$  Volt übertrifft. Doch finden Elektroden aus Cadmiummetall oder -amalgam zur Herstellung von temperaturkonstanten Elementen (z. B. den Weston-Elementen) Anwendung. Cadmiumamalgam dient auch für Zahnplomben an Stelle der teureren Goldplomben, weil es bald zu einer festen Masse erstarrt.

Das braune Cadmiumoxyd,  $CdO$ , ist unschmelzbar und feuerbeständig, wird aber zum Unterschiede vom Zinkoxyd durch Wasserstoff, und zwar schon von  $300^{\circ}$  an, lebhaft reduziert. Die Bildungswärme beträgt für  $1$  Mol  $CdO$   $66,4$  Cal. Das Hydroxyd ist farblos und in Alkaliläugen unlöslich.

Überschüssiges Ammoniak bildet mit den gelösten Cadmiumsalzen komplexe Ammine (s. bei Zink).

Das Sulfat,  $3 CdSO_4 \cdot 8 H_2O$ , fällt auf durch die komplizierte stöchiometrische Zusammensetzung, die wahrscheinlich auf innerer Komplexbildung beruht. Es dient in der Augenheilkunde als mildes Antiseptikum. Die gesättigte wässrige Lösung enthält bei  $20^{\circ}$   $43,4$  Proz.  $CdSO_4$ .

Cadmiumchlorid,  $CdCl_2 + 2 H_2O$ , ist sehr leicht löslich in Wasser, bildet aber nach Rimbach ein fast unlösliches Doppelsalz,  $CdCl_2 \cdot Rb_4$ , wenn die Chlorrubidiumlösung im Überschuß angewendet wird. Das wasserfreie Chlorid schmilzt bei  $570^{\circ}$  und siedet bei  $964^{\circ}$ .

Cadmiumjodid ist in einem Gemisch von Alkohol und Äther löslich und dient in der Photographie dazu, den Silbernitratkollodiumplatten das zur Bildung der lichtempfindlichen Jodsilberschicht erforderliche Jodid zuzuführen.

Cadmiumsulfid fällt aus alkalischen oder mäßig sauren Lösungen von Cadmiumsalzen als schön gelber, amorpher Niederschlag, der sich zum Unterschied von Schwefelarsen in Schwefelammonium nicht auflöst und in der Malerei als sehr dauerhafte gelbe Farbe geschätzt wird (Cadmiumgelb). In der Natur findet sich das Schwefelcadmium als Greenockit in hexagonalen Kristallen.



### Quecksilber, Hg,

von Hydrargyrum (= flüssiges Silber), Atomgewicht 200,6  
(Sauerstoff = 16), Wertigkeit 2 und 1.

Schmelzpunkt — 38,89°, Siedepunkt unter 760 mm Druck = 357,3°,  
spezifische Wärme 0,032. Spezifisches Gewicht bei 0° = 13,596. Die  
Dampfdichte entspricht einatomigen Molekülen.

**Vorkommen.** Metallisches Quecksilber findet sich nur selten in Tröpfchen, bisweilen auch als Silberamalgal in den Quecksilbererzen. Unter diesen ist das wichtigste der Zinnober oder das Korallenerz, HgS, in bituminösen, silurischen und carbonischen Sedimentschichten bei Idria in Krain, Moschellandsberg in der Rheinpfalz, Almaden in Spanien, Nikitowka in Südrußland sowie an einigen Stellen in Italien, Ungarn und Kalifornien.

Quecksilberchlorür findet sich in Texas als Quecksilberhornerz. Kleine Mengen Quecksilber sind auch im Fahlerz verbreitet.

### Gewinnung.

Die Gewinnung des Metalles geschieht meist in Schachtröstöfen, in denen bei Luftzutritt die Zinnober haltenden Erze verbrannt werden, wobei der Schwefel als Dioxyd entweicht und der Quecksilberdampf in den vorgelegten Kammern kondensiert wird. Kohlenstoffhaltige Beimengungen sowie Blei, Zinn, Wismut, Kupfer entfernt man zunächst mittels Pressen des Metalles durch Leder, Destillieren unter vermindertem Druck und Eintropfenlassen in eine 1,5 m hohe Schicht 5proz. Salpetersäure, welche die fremden Metalle rascher löst als das edlere Quecksilber.

Ganz reines Quecksilber erhält man durch Destillieren von reinem Zinnober mit Eisenfeilspänen nach  $\text{HgS} + \text{Fe} = \text{Hg} + \text{FeS}$ .

Um die beim Arbeiten mit Quecksilber im Laboratorium abfallenden Teile zu reinigen, sammelt man diese in einer dickwandigen Flasche mit unten angebrachtem Hahn unter konzentrierter, mit Mercuriosulfat gesättigter Schwefelsäure.

Die Verwendung von Quecksilber als Material zum Füllen von Thermometern, Barometern sowie als Sperrflüssigkeit beim Arbeiten mit Gasen ist allbekannt. Die elektrische Leitfähigkeit ist ziemlich gering, steigt aber bei tieferen Temperaturen unterhalb des Erstarrungspunktes beträchtlich an. Die früher gebräuchliche Siemenssche Widerstandseinheit bezog sich auf den Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt; bei 0° kommt sie dem Ohm ziemlich nahe (1 Ohm = 1,063 Siemens).

Quecksilberdampf wird durch elektrische Entladungen zum intensiven Leuchten gebracht und sendet dabei sehr reichlich ultraviolette Strahlen aus, die bei Umhüllung des Lichtbogens mit Quarzglas oder Uviolglas größtentheils nach außen treten können. Deshalb dient die zuerst von Heraeus eingeführte Quecksilberlampe zum Photographieren sowie zur Hervorbringung mannigfacher lichtchemischer Reaktionen. Die Luft absorbiert die stärker brechbaren ultravioletten Strahlen und zeigt bald deutlichen Ozongeruch. Wasser wird merklich in Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserstoffperoxyd zerlegt; Nitratre werden teilweise in Nitrite und Sauerstoff gespalten; die meisten künstlichen und natürlichen Farben werden an feuchter Luft durch



das von den Strahlen gebildete Ozon bzw. Wasserstoffperoxyd schnell gebleicht, aus Jodiden wird Jod frei gemacht. Auf das ungeschützte Auge üben die ultravioletten Strahlen einen sehr nachteiligen Einfluß aus, indem heftige Augenentzündungen hervorgerufen werden, die bis zur Erblindung infolge Zerstörung der Retina führen können. Gewöhnliches Glas absorbiert diese wirksamen ultravioletten Strahlen hinreichend, so daß eine Brille vor diesen Schädigungen schützt.

Auf manche gasförmige Verbindungen wirkt ultraviolettes Licht sowohl bildend wie zerlegend, so daß sich bei der Bestrahlung ein stationärer Zustand herstellt, z. B. bei der Bildung und Zersetzung von Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff, Kohlendioxyd, Schwefeltrioxyd. Dabei ist der im Licht sich einstellende Endzustand von der Temperatur weitgehend unabhängig. So führt die Vereinigung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  bzw. die Zersetzung von  $\text{SO}_3$  zwischen  $50^\circ$  und  $800^\circ$  zu demselben Endzustand bei 65 Proz.  $\text{SO}_3$  (A. Coehn).

Weil das Quecksilberdampflicht nicht kontinuierlich ist, sondern aus einzelnen, scharf begrenzten Linien besteht, ist es dem Auge fremdartig und läßt gefärbte Stoffe in falscher Farbe erscheinen, weshalb es, abgesehen von den oben berührten wissenschaftlichen Versuchen, nur in Auslagefenstern zu Reklamezwecken Verwendung gefunden hat. Durch den Reichtum an ultravioletten Strahlen ähnelt das Quecksilberlicht der Wirkung nach dem Sonnenlicht an hochgelegenen Stellen und dient deshalb neuerdings auch als künstliche Höhensonne für Heilzwecke.

Größere Mengen Quecksilber dienten früher im Zinnamalgalam zum Belegen von Glasflächen mit einem silberweißen reflektierenden Hintergrund in der Spiegelfabrikation. Hierbei machte sich die Flüchtigkeit des Quecksilbers sehr störend geltend. Zwar beträgt der Dampfdruck des Metalles bei  $0^\circ$  nur 0,0002 mm und bei  $100^\circ$  kaum 0,3 mm, doch genügen die abdunstenden Mengen, um die Arbeiter in den Spiegelfabriken langsam zu vergiften, wobei Erkrankungen des Zahnfleisches und der Knochen, sowie schwere Störungen des Nervensystems auftreten. Zudem werden die mit Quecksilberzinn belegten Spiegel infolge der Verdunstung von Quecksilber allmählich blind, und deshalb ist man neuerdings allgemein zu den Silberglasspiegeln übergegangen (s. bei Silber).

Große Mengen Quecksilber gebraucht man bei dem Amalgamierungsverfahren zur Goldgewinnung.

Seit Paracelsus (1493 bis 1541) ist das Quecksilber in den verschiedensten Formen medizinisch eingeführt. Das Metall dient, mit Fett verrieben, als graue Salbe, Unguentum cinereum, gegen Hautkrankheiten sowie als Spezifikum gegen Syphilis (Lues). Neuerdings versucht man an Stelle dieses Präparates das Quecksilber als kolloide Lösung, Hyrgol genannt, einzuführen. Man erhält diese aus verdünnter Mercuro-nitratlösung durch Reduktion mit Stannonitrat (aus Zinn und 5- bis 10 proz. Salpetersäure in der Kälte bereitet). Aus der bräunlichgrauen Lösung fällt, besonders nach Zusatz von Elektrolyten, eine Adsorption von kolloidem Quecksilber an Metazinnsäure aus, die sich in reinem Wasser wieder auflöst.

Auf die medizinisch wichtigsten Quecksilberverbindungen wird im folgenden noch eingegangen werden.

Bedeutende Mengen Quecksilber werden auf Knallquecksilber für Zündhütchen und Sprengkapseln verwendet, doch hat neuerdings durch



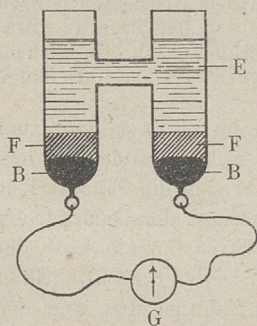
die Einführung von Bleiazid als Initialzünder dieser Verbrauch stark abgenommen.

Die Weltproduktion an Quecksilber dürfte vor dem Kriege gegen 3500 t im Werte von 15 Mill. Mark betragen haben.

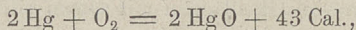
### Verbindungen des Quecksilbers.

Im chemischen Verhalten steht das Quecksilber den Edelmetallen nahe, insofern als das Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur auch an feuchter Luft nicht rostet und die Verbindungen meist sehr leicht reduzierbar sind. Nach der Wertigkeit unterscheidet man Quecksilber(2)- (s. zu dieser Bezeichnungsweise bei Phosphor(3)-Chlorid, Phosphortrichlorid unter Phosphor) und Quecksilber(1)-verbindungen, für erstere ist auch die Kennzeichnung durch Mercuri-, für letztere durch Mercurio- gebräuchlich.

Fig. 107.



Quecksilber(2)-Oxyd, Quecksilberoxyd,  $\text{HgO}$ , entsteht als rotes kristallines Pulver aus Quecksilber und reinem Sauerstoff oder Luft oberhalb  $300^\circ$  unter Wärmeentwicklung, nach:



[doch nur unvollständig, weil auch bei  $400^\circ$  schon die gegenläufige Reaktion anfängt; bei Rotglut wird der Zerfall in wenigen Minuten vollkommen.

Auf der Bildung und dem Zerfall von Quecksilberoxyd bei wenig verschiedenen Temperaturen beruht der schon beim Sauerstoff besprochene, von Lavoisier gelieferte Nachweis, daß das Rosten in einer Vereinigung von Metall und einem Bestandteil der Luft besteht, im Gegensatz zu den Anschauungen der Phlogistiker.

Die Menge des aus einem bestimmten Gewicht Quecksilberoxyd erhältlichen Sauerstoffs ist ebenso wie bei allen gasentwickelnden Reaktionen leicht zu berechnen, indem man die Atomgewichte in Gramm einsetzt, also  $2 \times 200,6\text{ g}$  Quecksilber +  $2 \times 16\text{ g}$  Sauerstoff liefern  $32\text{ g}$  Sauerstoff =  $1\text{ Mol} = 22,4\text{ Liter}$  Sauerstoff von  $0^\circ$  und  $760\text{ mm}$ .

Von gelber Farbe erscheint das aus Quecksilberchlorid oder Quecksilbernitratlösung mit Laugen gefällte Quecksilberoxyd, doch sind beide Formen chemisch identisch, und der äußerliche Unterschied beruht nur auf verschieden feiner Verteilung, ähnlich wie bei kristallisiertem roten Kaliumbichromat einerseits und gepulvertem gelben Kaliumbichromat. Demgemäß sind beide Formen in Wasser annähernd gleich schwer löslich:  $1\text{ Liter}$  Wasser löst bei  $25^\circ$   $0,0515\text{ g}$ , bei  $100^\circ$   $0,395\text{ g}$   $\text{HgO}$  (W. Ostwald).

Um in derartigen Fällen die chemische Gleichheit oder Verschiedenheit zweier äußerlich verschieden erscheinender Formen festzustellen, baut man ein galvanisches Element auf (Fig. 107), indem man den einen Schenkel eines



Brücken-U-Rohres oberhalb des unteren metallischen Belages (*B*) mit der einen Form, den anderen sonst völlig gleichen Schenkel mit der anderen Form etwa 1 cm hoch belegt (*F*) und darüber einen die fragliche Substanz nicht unmittelbar angreifenden Elektrolyten (*E*) schichtet. Schließt man die unten eingeschmolzenen Elektroden über einen Galvanometer *G*, so würde eine chemisch stoffliche Verschiedenheit, wie z. B. eine Isomerie der beiden Formen, stromliefernd wirken und damit einen Ausschlag am Galvanometer verursachen. In unserem Fall würde man für *B* Quecksilber, für *F* die beiden Oxydformen, für *E* Kalilauge einzusetzen haben.

Quecksilberoxyd ist leicht reduzierbar zum freien Metall, z. B. durch Hydroxylamin, Hydrazin, wie auch durch Wasserstoffperoxyd, wobei vorübergehend ein Peroxyd  $\text{HgO}_2$ , dann freier Sauerstoff auftritt. Das Metall erscheint zunächst infolge der feinen Verteilung grau und sammelt sich erst später zu den silberglänzenden Tröpfchen an.

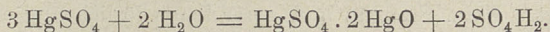
Im Quecksilberoxyd wirkt das Quecksilberatom zweiwertig, desgleichen in den sich davon ableitenden Salzen. Man drückt diese Verbindungsstufe, wie vorhin schon betont wurde, durch den Buchstaben *i* aus und spricht hier von Mercurioxyd und Mercurisalzen. Reduziert man diese Salze, am besten durch Behandeln mit metallischem Quecksilber, so entstehen die Mercurosalze, denen das Mercurioxyd  $\text{Hg}_2\text{O}$  mit einwertigem Quecksilber zugrunde liegt.

### Quecksilber(2)-Salze, Mercurisalze.

Diese zeigen ein sehr verschiedenes Verhalten, je nachdem die Säure zu den Sauerstoffsäuren oder zu den Halogenwasserstoffsäuren gehört. Erstere bilden leicht hydrolysierbare Salze, letztere halten das Halogen so zähe gebunden, daß vielfach die normalen Salzreaktionen ausbleiben.

Mercurisulfat,  $\text{HgSO}_4$ , entsteht beim Abrauchen von Quecksilber mit einem leichten Überschuß konzentrierter Schwefelsäure, nach:  $\text{Hg} + 2\text{SO}_4\text{H}_2 = \text{HgSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , als weißes, aus sternförmig gruppierten Blättern bestehendes, schweres Pulver. Mit wenig Wasser kristallisiert das Hydrat  $\text{HgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in farblosen, harten, rhombischen Säulen.

An diesem Salz kann man den Vorgang der Hydrolyse sehr schön zeigen. Gießt man nämlich zu einer etwas höheren Schicht des weißen Kristallpulvers Wasser, so bildet sich sogleich oben eine gelbe Zone von basischem Salz, früher Turpethum minerale genannt, das sich in der wässrigen Flüssigkeit nur zu etwa 1 auf 2000 löst. Die Flüssigkeit nimmt aber infolge der hydrolytisch abgespaltenen freien Schwefelsäure saure Reaktion an:

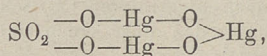


Beim Auswaschen mit viel heißem Wasser verliert dieses basische Salz weiterhin Schwefelsäure, weshalb es schwer ist, das früher medizinisch verwendete Turpethum von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten.

**Struktur der basischen Salze.** Wenn hier, wie in der Folge, vielfach von basischen Salzen die Rede ist, so drückt man mit dieser Bezeichnung nur aus, daß mehr basisches Oxyd vorhanden ist, als der



gebundenen Säure entspricht. Für die Struktur solcher basischer Salze hat man öfters Formeln gebraucht, die auf der Valenzlehre aufgebaut sind, wie z. B.:



ohne irgendeinen Beweis dafür erbringen zu können. Solche Formeln sind ad hoc entworfen und bringen die offensichtliche Analogie zwischen basischen Salzen:  $\text{MeX}_2 \cdot n\text{MeO}$  und Hydraten:  $\text{MeX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  nicht zum Ausdruck; auch sind sie auf basische Salze mit einwertigen Metallen von vornherein nicht anwendbar.

Nach A. Werner sind die Hydrate von Schwermetallsalzen als Einlagerungsverbindungen aufzufassen:  $\text{Me}(n\text{H}_2\text{O})\text{X}_2$  (s. unter Metallaminen bei Kobalt), und demgemäß auch die basischen Salze  $\text{Me}(n\text{MeO})\text{X}_2$ . Über die Kräfte, die diesen Zusammenhalt bewirken, gibt uns der Vergleich zwischen Wasser und Metalloxyd:  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{MeO}$  Auskunft. Beiden gemeinsam ist das Sauerstoffatom, das auch nach Betätigung zweier Valenzen noch weitere bindende Kräfte zur Verfügung stellt (s. Oxoniumsalze unter Überchlorsäure), die zwischen dem Metallatom und den Säureresten vermittelnd wirken.

Die anschaulichste Vorstellung ergibt sich aus der elektrostatischen Auffassung der Valenz (s. im allgemeinen Teil über Metalle). Sauerstoff erteilt seinen Verbindungen (s. bei Wasser) in besonders hohem Maße die Fähigkeit, als Dielektrika zu wirken, und so vermögen Wasser und manche Oxyde in das elektrische Kraftfeld  $\text{Me}^{++}\text{X}_2'$  einzutreten und die Rolle des Dielektrikums zu übernehmen, wie sie bei einer Franklinschen Tafel das Glas spielt.

Mercurinitrat,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , kristallisiert aus der Lösung von Quecksilber in überschüssiger heißer, starker Salpetersäure in großen farblosen, rhombischen Kristallen, die, ähnlich wie das Sulfat, durch Wasser zu schwer löslichen basischen Salzen hydrolysiert werden. Über die Darstellung von Knallquecksilber aus salpetersaurer Mercurinitratlösung und Alkohol siehe unter Knallsäure bei Kohlenstoff.

Mercuriammoniumverbindungen. Fügt man zu den Lösungen von Mercurisalzen mit Sauerstoffsäuren Ammoniakwasser, so erhält man nicht wie mit Alkalilaugen gelbes gefälltes Quecksilberoxyd, sondern fast unlösliche gelblichweiße Salze von der allgemeinen Formel  $\text{OHg}_2:\text{NH}_2\cdot\text{X}$ , denen die Millonsche Base,  $(\text{HOHg})_2:\text{NH}_2\text{OH}$ , d. h. ein durch zwei Oxymercuriatome substituiertes Ammoniumhydroxyd, zugrunde liegt. Diese Base ist in Wasser kaum löslich und entsteht als blaßgelbes Pulver beim Schütteln von gelbem Quecksilberoxyd mit Ammoniakwasser. Sie vermag auch Salzen starker Basen aus deren Lösungen die Säure in weitgehendem Maße zu entziehen, weil ihre Salze fast unlöslich sind. Entwässert man die Millonsche Base im trockenen Ammoniakstrom bei 100 bis 120°, so entsteht zunächst das braune Anhydrid  $\text{OHg}_2:\text{NH}_2\text{OH}$  und dann unter vollständiger Bindung von Quecksilber an Stickstoff das dunkelbraune Dimercuriammonium-



hydroxyd  $\text{Hg}_2\text{NOH}$ , das bei schwacher Reibung oder stärkerem Erhitzen äußerst heftig mit hellem Knall explodiert (K. A. Hofmann und E. Marburg).

Quecksilber(2)-Chlorid, Quecksilberchlorid, Mercurichlorid,  $\text{HgCl}_2$ , Sublimat, auch Hydrargyrum muriaticum corrosivum genannt, wird seit mehr als 200 Jahren durch Erhitzen von Mercurisulfat mit Natriumchlorid dargestellt:  $\text{HgSO}_4 + 2 \text{NaCl} = \text{HgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ , entsteht auch aus Quecksilber und Chlor oder aus Quecksilberoxyd und Salzsäure, kristallisiert in weißen, glänzenden, rhombischen Prismen vom spez. Gew. 5,41, die bei  $287^\circ$  schmelzen und bei  $300^\circ$  unzersetzt sieden.

100 Tle. Wasser lösen bei  $0^\circ$  4,3, bei  $10^\circ$  6,57, bei  $20^\circ$  7,39, bei  $30^\circ$  8,43, bei  $40^\circ$  9,62, bei  $100^\circ$  54 Tle.  $\text{HgCl}_2$ . Alkohol löst bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr  $\frac{1}{2}$ , Äther  $\frac{1}{16}$  seines Gewichts Quecksilberchlorid. In der wässrigen Lösung zeigt dieses geringe elektrolitische und hydrolytische Dissoziation neben teilweiser Bildung komplexer  $\text{Cl}_4\text{Hg}''$ -Ionen.

Nach Luther sind in der gesättigten wässrigen Lösung im wesentlichen sechs verschiedene Molekül- bzw. Ionenarten vorhanden, und zwar bei  $25^\circ$  in folgenden Mol-Liter-Konzentrationen:

$(\text{HgCl}_2)$	$(\text{HgCl}^+)$	$\text{H}^+$	$\text{Cl}'$	$\text{Hg}^{++}$	$(\text{HgCl}_4)''$
$2,6 \times 10^{-1}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-4}$	$4,8 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-8}$	$5 \times 10^{-6}$

Demgemäß bleibt das elektrische Leitvermögen weit zurück hinter dem der meisten Chloride (s. die Schlußbetrachtung im allgemeinen Teil über Metalle). Damit steht im engsten Zusammenhang die auffallende Beständigkeit gegen konzentrierte Schwefelsäure. Diese greift das Kristallpulver von Sublimat bei gewöhnlicher Temperatur nicht an, und beim Erhitzen siedet mit der Schwefelsäure der Sublimat fort und setzt sich an den oberen kühleren Wänden des Reagierrohrs kristallisiert an. Silbernitratlösung fällt dementsprechend aus Quecksilberchloridlösung nur teilweise das Chlor als Chlorsilber. Ammoniakwasser wirkt nur substituierend auf das Quecksilberchlorid und fällt den weißen, unschmelzbaren Präzipitat,  $\text{NH}_2\cdot\text{HgCl}$ , in Gegenwart von viel Salmiak den weißen, schmelzbaren Präzipitat,  $\text{Hg}:(\text{NH}_3\text{Cl})_2$ .

Überschüssige Alkalilaugen fällen gelbes Quecksilberoxyd aus, ist aber das Chlorid im Überschuß, so vereinigt sich dieses mit dem Oxyd zu den unlöslichen basischen Chloriden:  $\text{Hg}(2\text{HgO})\text{Cl}_2$ , schwarze, bisweilen auch rotviolette Kristalle,  $\text{Hg}(3\text{HgO})\text{Cl}_2$ , ziegelrote oder gelbe Kristalle,  $\text{Hg}(4\text{HgO})\text{Cl}_2$ , braune bis schwarze Kristalle (s. die Verwendung von gelbem Quecksilberoxyd bei der Darstellung von unterchloriger Säure). Ähnliche Niederschläge erzeugen auch Soda oder Pottasche, sowie nach längerer Einwirkung auch Alkalibicarbonate.

Auf der geringen Dissoziierbarkeit und der Flüchtigkeit des Sublimats beruht die analytisch wichtige Tatsache, daß man der im Vergleich zu Quecksilberoxyd viel stärker basischen Magnesia alle Säure



entziehen kann, wenn man Magnesiumchloridlösung mit überschüssigem gelben Quecksilberoxyd eindampft und den Rückstand schwach glüht.

Sublimat ist ein sehr starkes Gift, das in Mengen von 0,2 bis 0,4 g einen erwachsenen Menschen tötet. Wegen seiner hervorragenden antiseptischen Wirkung dient es meist in einer Konzentration von 1:1000 gegen luetische Ansteckung sowie in der Wundbehandlung (Sublimatwatte) und in der Chirurgie zum Sterilisieren von Händen und Instrumenten.

Da aber reine Sublimatlösungen sauer reagieren und demgemäß Eiweiß koagulieren, so daß die Wirkung nur oberflächlich bleiben müßte, da sie zudem durch die Bicarbonate (zumal Calciumbicarbonat) der meisten Brunnenwässer unter Fällung von Oxychloriden zersetzt werden, verwendet man in der Praxis das Doppelsalz  $\text{HgCl}_4\text{Na}_2$ , das infolge der Bildung komplexer Ionen  $\text{HgCl}_4^{2-}$  neutral reagiert und gegen milde alkalische Wirkungen sehr beständig ist. Um die an sich farblosen Lösungen leicht kenntlich zu machen, färbt man die Sublimatpastillen durch Eosin rot mit grüner Fluoreszenz.

Auch zur Konservierung von Tierbälgen sowie zum Kyanisieren von Holz für Eisenbahnschwellen dient der Sublimat.

Im auffälligen Gegensatz zum Mercurichlorid wird das Mercurifluorid durch Wasser sofort hydratisiert und dann weitgehend hydrolysiert. Es kann deshalb in wasserfreier Form nicht aus Quecksilberoxyd und Flußsäure dargestellt werden (O. Ruff).

Das Quecksilberbromid bietet keine bemerkenswerten Unterschiede vom Quecksilberchlorid, wohl aber fällt das Jodid,  $\text{HgJ}_2$ , schon äußerlich durch seine prachtvoll rote Farbe auf. Man stellt dies entweder durch Erhitzen der Komponenten dar oder durch Fällung einer Sublimatlösung mit der berechneten Menge Jodkalium. Ein Überschuß von diesem löst zu dem blaßgelblichen Doppelsalz  $\text{HgJ}_4\text{K}_2$ , dessen alkalische Lösung als Neßlers Reagens zum Nachweis von Ammoniak dient (s. dort).

Das Jodid,  $\text{HgJ}_2$ , bildet rote tetragonale Kristalle, die sich bei  $18^\circ$  in 25000 Tln. Wasser, bei  $23^\circ$  in 50 Tln. Äthylalkohol und in 25 Tln. Methylalkohol auflösen. Bei  $126^\circ$  wandelt sich diese rote Form um in leuchtend gelbe rhombische Kristalle, die weiterhin schmelzen und unzersetzt sieden. Aus dem Dampf und aus der Schmelze tritt beim Abkühlen zunächst die gelbe Form hervor, die unterhalb des Umwandlungspunktes von  $126^\circ$  einzelne rote Punkte zeigt, von denen aus der Übergang in die rote Form fortschreitet. Auch unterhalb  $126^\circ$  scheidet sich zunächst das gelbe Jodid ab, wenn man Sublimatlösung mit Jodkalium fällt oder in die heiß gesättigte alkoholische Lösung Wasser eingießt.

Die Beständigkeit des Quecksilberjodids gegen verdünnte Alkalilaugen sowie der äußerst unvollkommene Umsatz mit Silbernitratlösung beweisen, daß die Bindungen von Quecksilber an Jod nicht wie sonst bei Salzen ionisierbar und damit reaktionsfähig sind, sondern daß sie sich ähnlich verhalten wie die des Kohlenstoffs an Halogene oder Wasserstoff. Infolge der geringen



Elektroaffinität von Quecksilber und Jod werden die Kraftwirkungen der elektrischen Quanten von den Atomen selbst nur in untergeordnetem Maße verbraucht und bewirken eine sehr feste Bindung zwischen dem positiven Quecksilberatom und den negativen Jodatomen (s. am Schluß des allgemeinen Teils über Metalle). Je schwächer elektroaffin das Halogen ist, um so zäher und weniger ionisierbar müssen die Quecksilberhalogenverbindungen sein. Dies zeigt sich schon beim Übergang vom Quecksilberchlorid zum -bromid und -jodid, wird aber ganz besonders auffällig am Quecksilbercyanid.

Quecksilbercyanid,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , entsteht aus allen Cyaniden mit Ausnahme von Kobaltcyankalium und Palladiumcyanür beim Erwärmen mit gefälltem Quecksilberoxyd und Wasser. Es kristallisiert in farblosen quadratischen Säulen vom spez. Gew. 4,0, löst sich ziemlich leicht in Wasser, wenig in Alkohol. Beim trockenen Erhitzen erfolgt Zerfall in Quecksilber und Cyangas, das sich teilweise zu festem Paracyan polymerisiert, doch läßt sich ein Teil unzersetzt verflüchtigen.

Nach dem äußerst geringen elektrischen Leitvermögen  $\Lambda_{32}$  (mol) = 0,18 kann die wässrige Lösung nur minimale Mengen von Quecksilber- und Cyanionen enthalten. Demgemäß fallen auch ziemlich konzentrierte Alkalilaugen kein Oxyd oder basisches Salz, und verdünnte Silbernitratlösung gibt nur allmählich eine leichte Trübung von weißem, unlöslichem Cyansilber. Palladiumchlorür fällt aber sofort Palladiumcyanür aus.

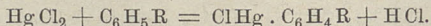
Nach K. A. Hofmann und Wagner ist aber das Quecksilbercyanid dennoch eine sehr reaktionsfähige Substanz, indem es negative Ionen, wie  $\text{OH}'$ ,  $\text{Cl}'$ ,  $\text{NO}_3$ , addiert, so daß aus konzentrierteren Lösungen kristallisierte Anlagerungsverbindungen, wie  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HOK}$ ;  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{NO}_3\text{Ag}$ ;  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$  (mit Silberacetat) entstehen. Ist nun der Säurerest des addierten Silbersalzes schwach elektroaffin, so findet sekundär eine Umlagerung statt, so daß aus Quecksilbercyanid durch Silberacetat-, nicht aber durch Silbernitratlösung fast alles Cyan als Cyansilber gefällt wird. Im ähnlichen Sinne wirkt Steigerung der Hydroxylionenkonzentration, weshalb höchst konzentrierte Kalilauge bei schwachem Erwärmen viel gelbes Quecksilberoxyd ausscheidet.

Mit gelbem Quecksilberoxyd verbindet sich das Cyanid beim Kochen der wässrigen Lösung zu dem schwer löslichen, weißen Oxycyanid,  $\text{Hg}(\text{HgO})(\text{CN})_2$ , das in der Augenheilkunde als mildes Antiseptikum dient.

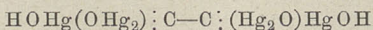
Quecksilberrhodanid,  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ , hat die bemerkenswerte Eigenschaft, nach dem Entzünden abzuschwelen unter Bildung eines hellgelben, äußerst voluminösen, aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehenden Rückstandes, den man Mellon nennt (Pharaoschlängen).

Die auffallende Bindungsfähigkeit von Quecksilber an Kohlenstoff ist schon bei Besprechung von Äthylen und Acetylen dargelegt worden, doch können Quecksilberverbindungen sich nicht nur an mehrfache Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen anlagern, sondern sie sind auch imstande, Kohlenwasserstoffe zu substituieren, wobei das Quecksilberatom mit einer Valenz an den Kohlenstoff tritt.

So liefern fast alle cyclischen (aromatischen) Kohlenstoffverbindungen mercurierte Produkte (Dimroth) nach dem Schema:



Kocht man gelbes Quecksilberoxyd mit Alkohol und Kalilauge, so entsteht schließlich das Mercarbid





von K. A. Hofmann. Diese stark basische, aber samt ihren Salzen in Wasser unlösliche hellgelbe Substanz verhält sich wie ein mit Sauerstoffquecksilbergruppen bedecktes Kohlenstoffsystem, das durch die außen gelagerten Sauerstoffatome gegen oxydierende Einflüsse in ähnlicher Weise geschützt ist wie die Oxalsäure  $\text{HO}(\text{O})\text{:C}\text{--}\text{C}\text{:}(\text{O})\text{OH}$ . Beim trockenen Erhitzen färbt sich das hellgelbe Pulver unter Wasserverlust zunächst bräunlich, dann erfolgt Explosion, indem der Kohlenstoff zu Kohlendioxyd und Kohlenoxyd verbrannt wird. Chlorat und Perchlorat dieser Base explodieren durch Schlag oder Entzündung mit größter Gewalt.

Auch Kaliumacetat wird beim Kochen mit gelbem Quecksilberoxyd und starker Kalilauge substituiert unter Bildung von Trioxymercuriessigsäure,  $\text{HOHg}(\text{OHg}_2)\text{:C}\text{:CO}_2\text{H}$ , desgleichen Aldehyd schon beim Stehenlassen mit Mercurisalzen, wie z. B. Mercurichlorat. Das allmählich in schönen weißen Prismen ausfallende Chlorat  $\text{ClO}_3\text{Hg}(\text{Hg})\text{:C}\text{:C}(\text{O})\text{H}$  explodiert schon beim Reiben oder Schütteln unter der Flüssigkeit mit enormer Wirkung (K. A. Hofmann).

Quecksilbersulfid,  $\text{HgS}$ , findet sich in der Natur in roten hexagonalen Kristallen als Zinnober, seltener in schwarzen Tetraedern als Metazinnabarit. Fällt man Mercurisalze mit Schwefelwasserstoff, so entsteht zuerst schwarzes Quecksilbersulfid, das beim Umschütteln mit dem noch unverbrauchten Mercurisalz sich zu weißen, den basischen Salzen entsprechenden Verbindungen  $\text{Hg}(\text{HgS})_2\text{X}_2$  umsetzt, die bei fortgesetztem Einleiten von Schwefelwasserstoff schließlich das schwarze, auch in starken Mineralsäuren unlösliche Sulfid liefern. Dieses löst sich in Schwefelalkalilösungen ziemlich leicht auf zu Verbindungen mit dem Komplex  $\text{HgS}_2$ ; wie z. B.  $\text{HgS}_2\text{K}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Das an Schwefelquecksilber reichere Salz  $5\text{HgS} \cdot \text{K}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert in einer roten und in einer schwarzen Form.

Da der rote Zinnober in Schwefelalkalien schwerer löslich ist als das schwarze Sulfid, muß dieses bei längerem Erwärmen mit verdünnter, zur vollkommenen Auflösung unzureichender Alkalisulfidlösung in die rote Form übergehen. Auf diese Weise stellt man den prachtvoll leuchtend roten, für Malereizwecke dienenden Zinnober dar. Durch Sublimieren von schwarzem Schwefelquecksilber erhält man dunkelroten Zinnober.

An der Luft erhitzt, verbrennt Schwefelquecksilber mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd, indem das Quecksilber verdampft. Beim Glühen mit Eisenfeile erfolgt die Umsetzung:  $\text{HgS} + \text{Fe} = \text{FeS} + \text{Hg}$ . Königswasser löst allmählich zu Quecksilberchlorid.

### Quecksilber(1)-Salze, Mercurosalze.

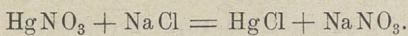
Diese sind nach Bildungsweisen und Verhalten aufzufassen als Verbindungen der Mercurisalze mit Quecksilber, entsprechend dem Schema  $\text{HgX}_2 + \text{Hg} = 2\text{HgX}$ . Der Umsatz findet aber in wässriger Lösung nicht vollkommen statt, sondern strebt einem Gleichgewicht zu, das für  $\text{Hg} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  dem Verhältnis von 120 Mol Mercurosalz zu 1 Mol Mercurisalz entspricht.

So entstehen Mercuronitrat,  $2\text{HgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , und Mercurosulfat,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , beim Schütteln der sauren Lösungen der Mercurisalze mit



Quecksilbermetall, desgleichen das Chlorür  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  aus dem Quecksilberchlorid und metallischem Quecksilber beim Sublimieren. Übergießt man diese Mercurosalze mit Alkalilaugen, so entsteht vielleicht zunächst das Oxydul  $\text{Hg}_2\text{O}$ , aber dieses zerfällt jedenfalls sehr leicht in das Oxyd und freies Metall, das infolge seiner feinen Verteilung die Masse schwarz färbt. Ammoniakwasser erzeugt gleichfalls schwarze Niederschläge, die aus den entsprechenden Mercuriverbindungen und fein verteiltem Quecksilber bestehen.

Quecksilber(1)-Chlorid, Mercurochlorid, Quecksilberchlorür,  $\text{HgCl}$  (Kalomel, Hydrargyrum muriaticum mite, Mercurius dulcis oder mitigatus) wird auf trockenem Wege durch Sublimation nach  $\text{HgCl}_2 + \text{Hg} = 2\text{HgCl}$  dargestellt, oder auf nassem Wege durch Fällen von Mercuronitratlösung mit Chlornatrium:



Auch durch Reduktion von Quecksilberchloridlösung mit schwefliger Säure oder phosphoriger Säure kann man das Chlorür fällen, doch führt diese Reduktion leicht weiter bis zum metallischen Quecksilber.

Das durch Sublimation bereitete Chlorür bildet eine schwere (spez. Gew. = 7,41), glänzend gelblichweiße, faserig kristalline Masse, deren Kristalle dem tetragonalen System angehören; das gefällte Chlorür ist ein gelblichweißes Pulver vom spez. Gew. 6,6. Beim Erhitzen sublimiert das Chlorür zum Unterschied vom zunächst schmelzbaren Chlorid unmittelbar, ohne zu schmelzen, in gelblichweißen Kristallkrusten. Die Dampfdichte entspricht zwar oberhalb  $400^\circ$  der Formel  $\text{HgCl}$ , es ist aber höchst wahrscheinlich, daß der Dampf aus Quecksilberchlorid und Metall besteht infolge der Dissoziation:  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{Hg} + \text{HgCl}_2$ ; denn ein in den Dampf gebrachtes Goldblättchen wird sofort amalgamiert.

Danach können wir das Chlorür als doppelmolekular,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{Hg}(\text{Hg})\text{Cl}_2$ , formulieren, womit auch die Eigenschaften am besten übereinstimmen, so z. B. der im Licht erfolgende Zerfall in Metall und Chlorid, die schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort vollständige Spaltung in Metall und Chlorid beim Behandeln mit Pyridin, die Bildung von Quecksilberoxyd und fein verteiltem Metall durch Alkalilaugen sowie die Bildung von weißem Präzipitat,  $\text{NH}_2.\text{HgCl}$ , und fein verteiltem Metall durch Ammoniak. Die Schwarzfärbung durch die beiden letztgenannten Reagenzien hat den Namen Kalomel = schön schwarz (*καλὸς μέλας*) für das Chlorür veranlaßt.

In der Medizin wird Kalomel als mildes Darmdesinfizenz verwendet, denn infolge seiner äußerst geringen Löslichkeit steht seine Wirkung weit hinter der des Sublimats zurück. In Gegenwart von Chloriden, wie Kochsalz oder namentlich Salmiak, zerfällt aber das Chlorür besonders in der Wärme beträchtlich in Metall und Chlorid, so daß unter Umständen doch Vergiftungen auftreten können.

Quecksilberjodür fällt aus Mercurosalzen durch Jodkalium als gelblich-grünes Pulver, das, namentlich mit überschüssigem Jodkalium, schnell in



Jodid und Metall zerfällt. Diese Zerlegbarkeit der Oxydulverbindung ist beim Sulfür und Cyanür so groß, daß man diese Stoffe nicht darstellen kann, sondern statt ihrer nur Sulfid bzw. Cyanid neben Metall erhält.

**Schwermetalle aus der Gruppe der Alkalimetalle, Kupfer, Silber und Gold.**

Nach der Größe ihrer Atomgewichte sind dem periodischen System gemäß diese Metalle in die erste Gruppe zu stellen. Die hiernach zu erwartende Analogie mit den Alkalimetallen beschränkt sich lediglich darauf, daß Kupfer, Silber und Gold auch einwertig auftreten können. Im ganzen Verhalten weichen diese Schwermetalle von den Alkalimetallen vollkommen ab und schließen sich vielfach dem Quecksilber und dem Thallium an.

### Kupfer, Cu,

Atomgewicht 63,57 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 2 und 1, vielleicht auch 3 oder 4.

Schmelzpunkt  $1083^0$ , Siedepunkt  $2100$  bis  $2300^0$ . Spezifisches Gewicht für reines Elektrolytkupfer  $d_{4}^{15} = 8,96$ , reines destilliertes Kupfer  $d_{4}^{20} = 8,98$ . Spezifische Wärme  $0,093$ .

Der Name Kupfer stammt von der römischen Benennung aes cyprium, nach der Insel Cypern, von der viel Kupfer geholt wurde. Später vereinfachte man die Bezeichnung in Cuprum.

**Vorkommen.** Das freie Metall findet sich in regulär kristallisierten Stücken auf Gängen in älteren kristallinen Gesteinen sowie in sedimentären silurischen Schichten, die von vulkanischen Ergüssen durchdrungen sind, z. B. bei Schmöllnitz in Ungarn, in Cornwall, am Ural, in den Gruben von Fahlun (Schweden), sowie in ganz besonders großen Mengen am Oberen See und in Neu-Mexiko.

Als Kupfererze sind zu nennen: Rotkupfererz oder Cuprit,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , Malachit,  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ , Kupferlasur,  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ , Kupferkies oder Chalkopyrit,  $\text{FeS}_2\text{Cu}$ , Buntkupfererz,  $\text{FeS}_3\text{Cu}_3$ , Kupferglanz,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , Atakamit,  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

**Physiologische Bedeutung.** Weit verbreitet finden sich kleine Mengen Kupfer in vielen Urgesteinen sowie in den Dolomiten. Hieraus erklärt sich die Anwesenheit von Kupfer in den meisten Pflanzen und weiterhin im tierischen Organismus. Das Brot enthält z. B. gegen  $0,004\text{ g Cu}$  auf  $1\text{ kg}$ , Kartoffeln desgleichen  $0,002\text{ g Cu}$ .

Im Blute der meerbewohnenden Mollusken spielt das kupferhaltige Hämocyanin dieselbe Rolle wie das eisenhaltige Hämoglobin in dem der Wirbeltiere. Auch in den roten Flügelfedern der Turakos findet sich ein kupferhaltiger Farbstoff, das Turacin. In Konzentrationen von  $1:100\,000$  befördern Kupfersalze das Wurzelwachstum höherer Pflanzen, wie z. B. der Bohne.

Absichtlich setzt man grünen Gemüsekonserven, insbesondere den Erbsen und Bohnen, kleine Mengen von Kupfersalzen zu, um die grüne



Farbe haltbarer zu machen, wobei sich herausstellte, daß von einem erwachsenen Menschen täglich 100 mg Kupfer ohne Schaden genossen werden können. Größere Mengen wirken brechenenerregend, ohne die gefährlichen Erkrankungen hervorzurufen, wie sie viele andere Schwermetalle, z. B. Blei oder Quecksilber, verursachen. Der menschliche Organismus ist durch den jahrtausendelangen Gebrauch kupferner Geräte an dieses Gift gewöhnt worden, wogegen niedere Organismen vielfach sehr empfindlich gegen Kupferverbindungen sind. So sterben die Keime von Typhus, Ruhr, Cholera sowie viele Fäulnisinfusorien, auch manche Algen, in kupfernen Gefäßen schnell ab, indem kleine Mengen Kupferoxyd oder Kupfercarbonat durch den Luftsauerstoff in das Wasser befördert werden. In kupfernen Vasen halten sich deshalb Blumensträusse besser als in gläsernen. Eine ausgeglühte oder blankgeriebene Kupfermünze wirkt im selben Sinne günstig.

In der Landwirtschaft beizt man das Saatgut mit einer 0,5proz. Kupfersulfatlösung, um die Sporen des Getreidebrandes *Tilletia caries* und *Tilletia laevis* unschädlich zu machen. Gegen die *Peronospora infestans* auf den Kartoffelblättern und gegen die *Peronospora viticola* auf den Weinblättern spritzt man eine dünne Mischung von Kupfersulfatlösung und Kalk auf die grünen Pflanzenteile. Holz schützt man gegen den Hausschwamm durch Tränken mit Kupfersulfatlösung.

**Geschichte des Kupfermetalles.** Kein anderes Metall hat eine so große Rolle in der kulturgeschichtlichen Entwicklung des Menschen gespielt wie das Kupfer. Zunächst dienten die früher jedenfalls reichlicheren Funde des gediegenen Metalles dem Menschen der Steinzeit, um durch Aushämmern, dann auch durch Umschmelzen sich Geräte und Waffen herzustellen, die den aus Feuerstein und Knochen hervorgegangenen weit überlegen waren. Weiterhin bot auch die Darstellung von Kupfer aus seinen Erzen, zumal den oxydischen, durch Glühen mit Holzkohle keine besonderen Schwierigkeiten. So findet man in Chaldaea schon kupferne Gegenstände aus dem vierten Jahrtausend vor Christus. In Griechenland und Ägypten war vom Jahre 3000 bis 2500 v. Chr. nur das Kupfer als Werkmetall in Gebrauch, dann folgte in Griechenland bis ungefähr zum Jahre 1000 die Bronze, danach das Eisen, während in Ägypten das Eisen schon gegen 1500 auftrat. Die Japaner besaßen noch um das Jahr 1700 nach Chr. wesentlich eine Kupferteknik.

Einen großen Fortschritt bedeutete die vom Osten aus erfolgte Einführung der Bronze, einer Legierung aus 90 Tln. Kupfer und 10 Tln. Zinn, die viel zäher als das Kupfer selbst ist. Lagerstätten von Kupfer- und Zinnerzen hatten die Etrusker nahe beieinander, auch in Cornwall kommen Erzlager vor, die sowohl Kupferkies als auch Zinnstein enthalten.

Die Bronze (*χαλκός*) war das Material für die Waffen der homerischen Helden, auch der Römer zur Zeit des Königtums und blieb bei



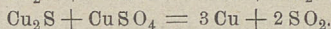
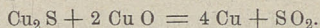
den gallischen und britannischen Keltenstämmen noch weit länger im Gebrauch. Dann trat die Bronze wie das Kupfer hinter dem Eisen zurück, bis gegen Ende des vergangenen Jahrhunderts die gewaltig aufstrebende Elektrotechnik neuerdings ungeheure Mengen Kupfer verlangte.

### Darstellung des Metalles.

Kupferreichere Erze werden zunächst im Schachtofen so weit geröstet, daß Schwefel und Arsen verbrennen, aber noch genug Schwefel zurückbleibt, um bei dem späteren reduzierenden Schmelzen mit Kohle alles Kupfer als Sulfür  $\text{Cu}_2\text{S}$  und einen Teil des Eisens als Sulfür  $\text{FeS}$  zu binden.

Das reduzierende Schmelzen mit eingepreßter Luft und reduzierenden Zusätzen an Holzkohle oder Koks bewirkt die Entfernung des Eisens und eines Teiles der Gangart als leichtflüssige Schlacke, während das Kupfer als Gemisch von  $\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{FeS}$  den Kupferstein bildet. Durch aufeinanderfolgendes oxydierendes Rösten und reduzierendes Schmelzen wird der Stein weiter konzentriert, bis schließlich fast reines Kupfersulfür,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , vorliegt. Dieses wird endlich in Flammenöfen zum Oxyd vollständig abgeröstet und mit Kohle zum Schwarzkupfer (enthaltend 70 bis 99 Proz. Cu) reduziert.

Neuerdings dient auch der Konverterprozeß (s. Bessemerbirne bei Eisen), um Rohstein zu konzentrieren oder konzentrierten Stein auf Rohkupfer zu verschmelzen, wobei Kupfersulfür sich mit dem Oxyd und Sulfat zum metallischen Kupfer und zu Schwefeldioxyd umsetzt:



Das Schwarzkupfer wird meistens nochmals oxydierend mit schlackenbildenden Zuschlägen und dann reduzierend zum Garkupfer verschmolzen.

Aus kupferarmen sulfidischen Erzen sowie insbesondere aus kupferhaltigen (meist spanischen) Eisenkiesabbränden gewinnt man das Kupfer durch Auslaugen der gerösteten Massen mit Wasser unter Luftzutritt, wobei zunächst Ferrisulfatlösungen entstehen, die das Kupfer als Sulfat lösen. Durch Eisenabfälle scheidet man aus den Laugen metallisches Kupfer (Zementkupfer) ab.

Da schon geringe Beimengungen an anderen Metallen die elektrische Leitfähigkeit des Kupfers und damit seine wesentlichste Verwendung in der Elektrotechnik ungünstig beeinflussen, wird das Kupfer elektrolytisch raffiniert und damit die Leitfähigkeit verdoppelt. Hierzu dienen Anoden aus schon ziemlich reinem Kupfer mit nur geringen Mengen von Silber, Gold, Antimon, Arsen, Eisen in einem Elektrolyten, der 12 bis 20 Proz. Kupfervitriol und 4 bis 10 Proz. freie Schwefelsäure enthält. Während reines Kupfer sich auf den Kathoden aus dünnem Kupferblech abscheidet, fallen die begleitenden Edelmetalle als Anodenschlamm nieder. Um einen reinen und festhaftenden Kupferniederschlag zu erhalten, gebraucht man nur kleine Stromdichten von etwa 0,04 Amp./qcm. Die Spannung bleibt sehr niedrig, weil Kupfer in einer an seinen Ionen normalen Sulfatlösung um 0,33 Volt edler ist als Wasserstoff.

**Eigenschaften und Verwendung von Kupfermetall.** Reines Kupfer erscheint auf frischem Bruch rosa bis gelbrot gefärbt. Enthält das Metall Kupferoxydul gelöst, so geht die Farbe mehr ins Purpurrote über. Hellglühendes geschmolzenes Kupfer leuchtet mit schön blaugrünem Licht. Kupfer ist ein ziemlich hartes, dabei sehr zähes und dehnbares Metall, so daß es sich zu sehr dünnen Blättern ausstrecken und zu feinem Draht ausziehen läßt. Die Zugfestigkeit von reinem



Kupferdraht entspricht 34,6 kg für 1 qmm Querschnitt. Kleine Beimengungen von Arsen, Antimon und Silicium erhöhen die Festigkeit, vermindern aber die elektrische Leitfähigkeit. Wegen seiner Zähfestigkeit eignet sich das Kupfer wie kein anderes Metall zu Dichtungen unter hohem Druck, wie zu Verschlüssen von Autoklaven oder zu Führungsrings an Geschossen.

Das relative Wärmeleitungsvermögen (Silber = 100) ist für Kupfer = 91, für Eisen = 11 bis 16, für Neusilber = 6,3. Deshalb verwendet man am besten kupferne Rohre, um in Lokomotiven die Wärme der Feuerung auf das Kesselwasser zu übertragen. Aus demselben Grunde fertigt man Waschkessel und Braupfannen aus Kupfer.

Das spezifische elektrische Leistungsvermögen, bezogen auf Quecksilber von  $0^{\circ} = 1$ , ist bei  $18^{\circ}$  für Silber = 59, für Kupfer = 55, für Eisen = 6 bis 10, für Platin = 6,5, für Neusilber = 3 bis 6. Ein Kupferdraht von 1 qmm Durchschnitt und 106,3 cm Länge hat einen Widerstand von nur  $\frac{1}{55} \Omega$ . Deshalb kann Kupfer für elektrotechnische Zwecke durch kein anderes Metall, abgesehen vom teureren Silber, ersetzt werden.

Zu Dachbedeckungen dient Kupferblech besonders wegen des schön hellgraugrünen Überzugs von basisch kohlensaurem Kupfer, Patina, der sich allmählich bildet und das Metall vor weiterer Zerstörung schützt.

In sehr ausgedehntem Maße dient das Kupfer zur Herstellung von Legierungen, unter denen die Bronzen am längsten bekannt sind. Beim Schmelzen absorbiert das Kupfer verschiedene Gase, wie Wasserstoff, Kohlenoxyd, Schwefeldioxyd, und gibt sie beim Erkalten unter „Spratzen“ wieder ab, so daß es sich für den Guß nicht eignet. Durch Zugabe von Zinn wird dieser Nachteil beseitigt und zugleich das Metall härter und fester, allerdings auch weniger geschmeidig. Die alten Bronzen enthielten meist weniger als 6 Proz. Zinn und waren deshalb noch schmiedbar. Die bis zur Einführung der Gußstahlrohre für Kanonenläufe verwendete Geschützbronze enthielt gegen 10 Proz. Zinn; in der Glockenbronze steigt der Zinngehalt bis zu 25 Proz. Die modernen Kunstbronzen enthalten neben 4 bis 8 Proz. Zinn noch etwas Zink und Blei, wodurch die Gießbarkeit und Bearbeitungsfähigkeit erhöht wird. In den deutschen Kupfermünzen sind 95 Proz. Kupfer, 4 Proz. Zinn und 1 Proz. Zink enthalten. Die Phosphorbronzen für besonders zähe Maschinenteile bestehen aus etwa 92 Proz. Kupfer, 7 Proz. Zinn und 0,5 bis 1 Proz. Phosphor, der die Bildung von Kupferoxydul und Zinndioxyd im Guß verhindert und so die Dichte und Festigkeit erhöht.

Für elektrische Leitungen, die auch gegen mechanische Einwirkungen widerstandsfähig sein müssen, wie z. B. für die Zuführungsdrähte und Schleifkontakte der Straßenbahnen, setzt man den Bronzen beim Umschmelzen Kupfersilicium mit 30 Proz. Siliciumgehalt zu, so daß die Legierung ungefähr 1 bis 2 Proz. Silicium enthält. Durch diesen Zusatz wird die elektrische Leitfähigkeit wenig vermindert, die Festigkeit und Härte aber bedeutend gesteigert.

Ein stahlgraues Kupfersilicid,  $\text{Cu}_2\text{Si}$ , erhält man durch Zusammenschmelzen der Bestandteile im elektrischen Ofen und Abdestillieren des überschüssigen Kupfers.

Lange bevor man das metallische Zink zu isolieren vermochte, kannte man schon seine Legierungen mit dem Kupfer und stellte aus dem Aurichalcit, der Messingblüte, einem natürlichen Gemenge von basisch kohlensaurem



Kupfer und Zink, Messing dar. Später fand man, daß durch Zusatz von Galmei zu den Kupfererzen die Veredelung des Metalles bewirkt wird. In der Praxis unterscheidet man Rot-, Gelb- und Weißguß.

Der rötlich goldähnliche, sehr dehnbare und widerstandsfähige Rotguß, auch Rotmessing und Tombak genannt, enthält 80 und mehr Prozent Kupfer neben Zink.

Der Gelbguß mit 20 bis 50 Proz. Zink dient besonders für Maschinenteile, wobei ein Zusatz von Zinn die Härte und Politurfähigkeit, von Eisen die Schmiedbarkeit, Festigkeit und Zähigkeit erhöht (Deltametall und Muntzmetall). Duranametall besteht aus Kupfer, Zinn, Aluminium, Eisen, Antimon und Cadmium. Es vereinigt die wertvollen Eigenschaften des Eisens mit großer Widerstandsfähigkeit gegen Rostbildung.

Weißguß enthält 50 bis 80 Proz. Zink, ist blaßgelb, spröde und kann nur gegossen werden.

Talmi ist vergoldetes Tombak; unechtes Blattgold sowie Bronzefarbe sind ausgehämmertes Tombak. Cuivre poli ist zinnhaltiges Messing.

Aluminiumbronzen enthalten 5 bis 10 Proz. Aluminium neben Kupfer, sie sind fest und hart wie Bronzen, dabei zähe wie Messing und stehen der Farbe nach dem Gold am nächsten.

Mit Nickel liefert das Kupfer weiße Legierungen, wie z. B. die Nickelmünzen im Deutschen Reich 25 Proz. Nickel und 75 Proz. Kupfer enthalten. Neusilber ist ein Messing mit 15 bis 25 Proz. Nickel, wodurch die Härte, Polierbarkeit und chemische Widerstandsfähigkeit erhöht wird. Ähnlich zusammengesetzt sind Konstantan und Nickelin, die wegen ihres hohen elektrischen Leitungswiderstandes für Widerstände dienen. Ein Zusatz von Mangan erhöht den Widerstand und erhält ihn in den Temperaturgrenzen von 10 bis 30° konstant.

Außerdem dient Mangan dazu, den Kupferlegierungen eine höhere Festigkeit und Zähigkeit zu verleihen (Manganbronzen).

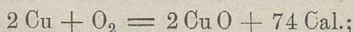
Die Weltproduktion an Kupfer betrug 1911 gegen 883 300 t, 1912 bereits 1 024 400 t, wovon 43 500 t in Deutschland, darunter 20 500 t in Mansfeld erzeugt wurden.

Deutschland verbrauchte 1912 etwa 257 000 t Kupfer, davon für elektrotechnische Zwecke 120 000 t. Weitaus am meisten Kupfer liefern die Vereinigten Staaten von Nordamerika, nämlich 563 300 t im Jahre 1912, 646 200 t im Jahre 1915.

### Verbindungen des Kupfers.

Gleich dem Quecksilber tritt das Kupfer ein- und zweiwertig auf in den unbeständigen Kupfer(1)- oder Cuproverbindungen bzw. den beständigen Kupfer(2)- oder Cuprerverbindungen.

Kupfer(2)-Oxyd, Cuprioxyd,  $\text{CuO}$ , einfach Kupferoxyd genannt, entsteht als schwarzes Pulver beim Glühen des Hydroxyds, Carbonats, Nitrats, Sulfats sowie aus dem Metall beim Erhitzen an der Luft:



demnach unter nur mäßiger Wärmeentwicklung, so daß der Sauerstoff leicht an oxydierbare Substanzen abgegeben wird. Hiervon macht man Gebrauch zur Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in der organischen Elementaranalyse, indem man die betreffenden Substanzen mit Kupferoxyd gemischt glüht, wobei Kohlendioxyd, Wasser und Stickstoff entweichen.



Um die leichte Oxydierbarkeit des Kupfers und die schnelle Reduzierbarkeit des Oxyds zu zeigen, hält man eine Rolle aus Kupferdrahtnetz in den äußeren Luft enthaltenden Teil eines entleuchteten großen Bunsenbrenners. Alsbald läuft das Metall mit bunten Farben an und bedeckt sich dann mit einer dunklen Schicht von Oxyd. Führt man danach die Rolle in die innere, schwach leuchtend gestellte Flamme ein, so erscheint das rote Kupfermetall wieder, und durch Eintauchen in ein Reagenzglas, an dessen Boden sich etwas Methylalkohol in Asbest aufgesaugt befindet, wird die Rolle sogleich zu hellrotem blanken Metall reduziert.

Die niedrigste Temperatur, bei der Wasserstoff vom Kupferoxyd oxydiert wird, dürfte 160 bis 180° betragen.

Wegen der leichten Verbindungsfähigkeit dieses dem edlen Gold äußerlich nicht unähnlichen Metalles nannten die Alchemisten das Kupfer meretrix metallorum, d. h. die Buhldirne unter den Metallen.

Zwar vermag das Kupfer auch in Gegenwart von Säuren den Wasserstoff aus dem Wasser nicht zu verdrängen, da sein Potential um 0,33 Volt edler ist als bei diesem (s. oben), doch löst sich Kupfer in verdünnten Säuren bei Luftzutritt allmählich zu Cuprisalzen, desgleichen in verdünntem Ammoniak zu Cupriamminooxyd,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ , unter teilweiser gleichzeitiger Oxydation des Ammoniaks zu Nitrit. Auch bedeckt sich Kupferblech an feuchter Luft allmählich mit basischem Cupricarbonat (Patina). Salpetersäure löst auch im verdünnten Zustande das Kupfer zu Cuprinitrat unter Entwicklung von Stickoxyd (s. dort). Heiße konzentrierte Schwefelsäure liefert Cuprisulfat neben Schwefeldioxyd, wobei zwischendurch Cuprosulfid,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , auftritt.

Cuprihydroxyd fällt aus Kupfersulfatlösungen durch Alkalilaugen als hellblauer, gequollener, sehr wasserreicher Niederschlag, der allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erhitzen, auch unter Wasser das Wasser abgibt und in dunkelbraunes, fast wasserfreies Oxyd übergeht. Fällt man aber zuerst basisches Nitrat oder Sulfat, z. B. durch Kalk aus Kupfernitratlösung oder durch mäßigen Ammoniakzusatz aus Kupfersulfatlösung, und behandelt dann die ausgewaschene Fällung mit Kalilauge, so hinterbleibt schön himmelblaues, beständiges, kristallines Kupferhydroxyd,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , das als Bergblau oder Bremerblau Verwendung findet. Auch durch Zugabe von Ammonsulfat zu Kupfervitriollösung und Fällung mit Natronlauge erhält man dieses Hydrat.

In starken Alkalilaugen löst sich das Kupferhydroxyd mit violett-blauer Farbe merklich auf, und diese Lösung dient als vorzügliches Reagens zum Nachweis reduzierender Stoffe. Z. B. fällt Hydroxylamin daraus sofort einen gelben Niederschlag von Hydroxydul,  $\text{CuOH}$ , der beim Erwärmen in rotes Oxydul,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , übergeht. Auf der gleichen Reduzierbarkeit des alkalisch gelösten Kupferhydroxyds durch Traubenzucker beruht dessen Nachweis in der Trommerschen Probe sowie mit der Fehlingschen Lösung, die zur Erhöhung der Löslichkeit des



Kupferhydroxyds Seignettesalz enthält. Letzteres, das Kalium-Natriumsalz der Weinsäure,  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , bindet in alkalischer Lösung Cuprihydroxyd an die mittelständigen alkoholischen Hydroxylgruppen zu tiefblaugefärbten Verbindungen. Gibt man zu der Fehlingschen Lösung Traubenzucker oder den darauf zu prüfenden diabetischen Harn, so erfolgt langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erhitzen die Reduktion zu leuchtend rotem  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Hydrazin fällt zunächst auch Kupferoxydul, reduziert dieses aber weiterhin bis zum Metall. Durch Reduktion von Kupferchloridlösungen mittels aromatischer Hydrazine lassen sich auf gut gereinigten Glasoberflächen glänzende Kupferspiegel erzeugen.

In starkem Ammoniakwasser löst sich Kupferhydroxyd mit intensiv blauer Farbe zum Aminocuprihydroxyd,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ , das, als Schweitzers Reagens bekannt, Cellulose auflöst<sup>1)</sup>. Durch Pressen der hierbei entstehenden viskosen Masse aus engen Düsen in verdünnte Säuren oder Laugen gewinnt man Cellulosefäden für künstliche Seide.

Ein Kupferperoxyd,  $\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , entsteht bei der Einwirkung von 15- bis 30proz. Hydroperoxyd in neutraler Lösung auf eine wässrige Suspension von fein verteiltem Cuprihydroxyd bei 0° als braune kristalline Substanz, die leicht Sauerstoff und Wasser abgibt und in Kupferoxyd übergeht (L. Moser).

Durch Oxydation einer gekühlten Kupferanode mit hoher Stromdichte in starker Lauge hat E. Müller ein orangegelbes  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  erhalten, desgleichen aus Cuprioxyd oder metallischem Kupfer mittels alkalischer Hypochloritlösungen.

Cuprisulfat, Kupfervitriol,  $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ , bildet sich in der Natur durch Verwitterung schwefelhaltiger Kupfererze und gelangt so in die Grubenwässer, wo durch reduzierende Einflüsse teilweise wieder Kupfer ausgeschieden wird. Zur Darstellung löst man Kupferoxyd in verdünnter Schwefelsäure oder metallisches Kupfer in heißer konzentrierter Schwefelsäure und kristallisiert die heiße wässrige Lösung durch Abkühlen. Man erhält meist große, schön blaue, durchsichtige, trikline Kristalle, die sich bei 0° zu 14,9, bei 15° zu 19,3, bei 30° zu 25,5, bei 50° zu 33,6, bei 100° zu 73,5 g  $\text{CuSO}_4$  auf 100 g Wasser lösen.

Obwohl die Kupfervitriollösung merklich hydrolytisch gespalten ist (bei 55° zu etwa 0,1 Proz. in  $\frac{1}{2}$  n-Lösung) und demgemäß sauer reagiert, läßt sich doch Kupfer ohne gleichzeitige Wasserstoffentwicklung und ohne Bildung einwertigen Kupfers elektrolytisch abscheiden, besonders zuverlässig aus der Öttelschen Lösung: 125 g Kupfervitriol, 50 g Schwefelsäure konzentriert, 50 g Alkohol auf 1000 g Wasser, die deshalb zur Füllung der Kupfercoulometer dient, um aus der an der Kathode ausgeschiedenen Kupfermenge die durchgegangene Strommenge zu messen. Nach dem Faradayschen Gesetze scheiden 96 500 Coulomb = 26,8 Amperestunden 1 g-Äquivalentgewicht Kupfer = 63,6 : 2 = 31,8 g Cu aus der Cuprisulfatlösung ab.

<sup>1)</sup> Am besten stellt man diese ammoniakalische Kupferoxydlösung dar durch Einblasen von Luft in Kupferspäne unter Ammoniakwasser.



Weniger edle Metalle, wie Eisen oder Zink, fällen das Kupfer aus der Sulfatlösung, wovon man zur Gewinnung des Metalles aus den Zementwässern oder Abbrändelaugen von abgeröstetem kupferhaltigen Eisenkies sowie zur Erzeugung elektrischer Energie Gebrauch macht. Z. B. steht im Daniell- oder Meidinger-Element blank amalgamiertes Zink in Zinksulfatlösung oder in verdünnter Schwefelsäure dem Kupfer in konzentrierter Kupfersulfatlösung, durch eine poröse Tonzelle getrennt, gegenüber, und der Strom kommt in der Weise zustande, daß am negativen Pol Zink in Lösung geht und dafür am positiven Pol die äquivalente Menge Kupfer abgeschieden wird (s. unter Zink). Die elektromotorische Kraft des Daniell-Elementes beträgt 1,09 Volt, d. h. um diesen Spannungsunterschied ist das elektrolytische Lösungsbestreben des Zinks größer als das des Kupfers in dem sulfathaltigen Elektrolyten. Nach der Thomsonschen Regel ist die elektromotorische Kraft EMK abhängig von der Wärmetönung  $Q$  des chemischen Umsatzes für 1 g-Äquivalent nach: 
$$\text{EMK} = \frac{Q}{23063} \text{ Volt.}$$

Für das Daniell-Element beträgt  $Q = 25065 \text{ cal}$  und somit 
$$\text{EMK} = \frac{25065}{23063} = 1,09 \text{ Volt,}$$
 was mit der Erfahrung bestens übereinstimmt, weil hier die EMK von der Temperatur fast unabhängig ist. Bei den meisten anderen galvanischen Elementen trifft dies nicht zu, und es gilt dann die um den Temperaturkoeffizienten erweiterte Formel von Helmholtz, nämlich: 
$$\text{EMK} = \frac{Q}{23063} \pm T \frac{d\text{EMK}}{dT}.$$

Bemerkenswert ist auch die von Eder und Miethe nachgewiesene Fähigkeit selbst sehr stark verdünnter Kupfersulfatlösungen, die infraroten Wärmestrahlen zu absorbieren, und zwar weit stärker als die hierfür in der Optik meist gebrauchten Alaunlösungen.

Farbloser Phosphor fällt aus der Vitriollösung bald alles Kupfer als Metall; desgleichen wirken Natriumhyposulfit und Titanosulfat reduzierend, so daß hellrotes feinst verteiltes Kupfer in der Flüssigkeit austritt. Über die Reduktion mit unterphosphoriger Säure s. dort.

Durch vorsichtiges Erwärmen geht der Kupfervitriol über in die blaßblauen Hydrate  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , dann  $\text{CuSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  und wird schließlich bei  $200^\circ$  zum wasserfreien weißen Sulfat  $\text{CuSO}_4$ . Dieses wird an der Luft durch Wasseraufnahme wieder blau, desgleichen unter wasserhaltigem Spiritus, worauf die qualitative Prüfung des konzentrierten Alkohols beruht. Bei starkem Glühen hinterbleibt reines Kupferoxyd.

Entzieht man dem Kupfervitriol durch alkalische Mittel einen Teil der Säure, so gelangt man zu basischen Salzen, wie  $\text{Cu}(\text{CuO})_3\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cu}(\text{CuO})_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ein sehr schön gelbgrünes basisches Sulfat fällt aus, wenn man eine Kupfersulfatlösung mit Anilin schüttelt. Überschüssige starke Laugen führen stets zum Kupferhydroxyd (s. dort).

Ammoniakwasser gibt in einer Kupfersulfatlösung zunächst einen bläulichen Niederschlag von basischem Sulfat, bei Ammoniaküberschuß



entsteht dann eine prachtvoll lasurblaue Lösung, aus der durch Alkohol das kristallisierte Ammoniaksalz:  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  abgeschieden werden kann. Hierin ist das Cupriatom mit vier Ammoniakmolekülen zu einem stark basischen Komplex verbunden, ähnlich wie im Kupfervitriol selbst,  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit vier Wassermolekülen. Ähnliche Ammoniakverbindungen geben auch die anderen Cuprisalze.

Cuprinitrat,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ , kristallisiert aus der Lösung von Kupfer in Salpetersäure nach weitgehendem Eindampfen in blauen säulenförmigen, meist zentrisch gruppierten Prismen, die bei  $26^\circ$  in ihrem Kristallwasser schmelzen, an der Luft zerfließen und sich auch in Spiritus auflösen. Mit dieser Nitratlösung getränktes Papier ist nach dem Trocknen sehr leicht entzündlich. Umhüllt man die Kristalle von Kupfernitrat mit Stanniol, so tritt bald Feuererscheinung auf, indem das Zinn zu Zinndioxyd verbrannt wird.

Normales Cupricarbonat ist nicht bekannt, tritt aber in Doppelverbindungen mit Alkalicarbonaten auf, wie z. B. das himmelblaue Natriumkupfercarbonat,  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , aus basischem Carbonat und Natriumcarbonatlösung entsteht oder das gleichfalls blaue  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$  aus basischem Carbonat und Natriumbicarbonat mit wenig Wasser bei  $160^\circ$  im geschlossenen Rohr hervorgeht.

Fällt man Kupfervitriollösungen mit Natrium- oder Kaliumcarbonat in berechneten Mengen bei Zimmertemperatur, so entstehen grünlich-blaue kolloide Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung, die unter der Mutterlauge allmählich in das kristalline basische Carbonat,  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , übergehen. Dieses kommt in der Natur als monoklin kristallisierter, meist strahlig kristalliner Malachit vor, der als Halbedelstein wegen seiner prächtig grünen Farbe und der schönen Schichtung geschätzt ist. Der gleichfalls in der Natur sich findende, monokline, blaue Kupferlasur oder Azurit,  $2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , entsteht bei der Einwirkung von Kupfernitratlösung auf Kreide im geschlossenen Rohr bei gewöhnlicher Temperatur, wenn die entwickelte Kohlensäure 5 bis 8 Atm. Druck erreicht. Desgleichen bildet sich Kupferlasur aus dem gefällten basischen Kupfercarbonat unter 4 Atm. Kohlensäuredruck oder aus dem Doppelsalz  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  durch feuchte Kohlensäure von 40 Atm. Druck.

Kupferacetat,  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , scheidet sich aus der Lösung von Kupferoxyd in Essigsäure in blauen rhombischen Kristallen ab.

Blaues basisches Acetat,  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , wird im großen Maßstabe dargestellt durch die Einwirkung der aus gärenden Weintrestern entwickelten Essigsäuredämpfe auf Kupferplatten in Gegenwart von Luft. Der ähnlich gewonnene Grünspan ist ein Gemenge von basischen Kupferacetaten.

Schweinfurter Grün,  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ , fällt beim Mischen siedend heißer konzentrierter Lösungen von arseniger Säure und Kupferacetat als intensiv grünes Kristallpulver nieder.



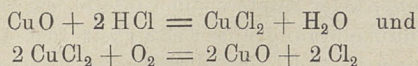
Scheeles Grün oder Schwedisches Grün wird durch Fällung von Kupfersulfatlösung mit Alkaliarsenit als zeisiggrüner Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung erhalten. Löst sich in Alkalilaugen mit blauer Farbe, was auf Komplexbildung hindeutet, beim Erwärmen fällt rotes Kupferoxydul aus. Unter besonderen Bedingungen wurden kristallisiert erhalten:  $2\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$ .

Cuprisilikate finden sich in der Natur, wie z. B.  $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  als blaugrüner Chrysokoll und  $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  als smaragdgrüner Dioptas. Ein soda- und kalkhaltiges Cuprisilikat war das früher gebräuchliche ägyptische Blau.

In Gegenwart von Reduktionsmitteln, wie Eisenfeile, Ruß, Weinsteinkohle, löst sich Kupferoxyd in geschmolzenen Blei- und Kalkgläsern zunächst farblos auf, entweder als Metall oder als Cuprosilikat. Beim Anwärmen läuft solches Glas unter Ausscheidung von feinst verteiltem Kupfer schön rot an und liefert den zum Überfangen von Glas dienenden Kupferrubin. Ein größerer Kupfergehalt führt zum intensiv hochroten, kleine Kupferwürfelchen enthaltenden Hämatinon (antikes Porporino).

Mit organischen Amidosäuren, wie z. B. mit Glykokoll, bildet das Kupfer nach H. Ley sehr beständige und schwer lösliche innerkomplexe Salze, indem die an sich nur schwache Salzbindung der Carboxylgruppe an das Cupriatom durch die Amidogruppe ganz außerordentlich verstärkt wird. Das graublaue Cuprisalz der  $\alpha$ -Amino-n-Caprinsäure ist bei  $18^\circ$  erst in 100 000 Tln. Wasser löslich und eignet sich deshalb zum Nachweis des Kupfers auch noch bei Verdünnungen, wo die rotbraune Fällung mit Ferrocyankalium versagt.

Kupfer(2)-Chlorid, Cuprichlorid,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , erhält man aus der salzsauren Lösung von Kupferoxyd in grünen rhombischen Prismen, die sich leicht in Wasser, auch beträchtlich in Alkohol und Äther auflösen. Durch Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom auf  $150^\circ$  entsteht das wasserfreie Chlorid,  $\text{CuCl}_2$ , von braungelber Farbe, das beim Glühen in Kupferchlorür und Chlor zerfällt, unter Luftzutritt aber in Kupferoxyd und Chlor übergeht. Auf der Bildung und Zersetzung des Chlorids nach den beiden Gleichungen:



beruht die Darstellung von Chlorgas aus Chlorwasserstoff und Luft am Kupferoxydkontakt nach dem Deacon-Prozeß (s. bei Chlor).

Auffallend ist die Verschiedenheit der Farbe von Kupferchloridlösungen. Sehr verdünnte wässrige Lösungen sind hellblau gefärbt und enthalten wie Kupfersulfatlösungen überwiegend Cupriionen  $\text{Cu}^{++}$ ; konzentrierte, zumal salzsaure Lösungen erscheinen grünbraun, wohl infolge der Bildung komplexer Ionen, wie  $\text{CuCl}_4^{--}$ ; mittelstarke Lösungen zeigen die grüne Farbe des Hydrats.

Unter den basischen Kupferchloriden sei das unter dem Namen Atakamit bekannte Mineral aus Chile und Südaustralien erwähnt



von der Zusammensetzung  $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{CuO} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . Atakamit bildet smaragdgrüne, rhombische, meist stengelig blätterige Aggregate und wird künstlich dargestellt durch Rosten von Kupferblech in Berührung mit verdünnter Salzsäure oder Salmiaklösung. Er wird unter dem Namen Braunschweiger Grün als kaum giftige grüne Farbe verwendet.

### Kupfer (1)-, Cuproverbindungen.

Von diesen ist das rote, in regulären Oktaedern kristallisierende Oxydul,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , als Reduktionsprodukt der Fehling'schen Lösung mittels Hydroxylamin oder Traubenzucker bereits erwähnt worden. In der Natur findet sich dieses Oxydul als Rotkupfererz; beim Erhitzen von Kupfer unter mäßigem Luftzutritt entsteht es als rote Schicht auf dem Metall.

Das Hydroxydul,  $\text{CuOH}$ , tritt als bräunlichgelber Niederschlag auf, wenn Hydroxylamin in der Kälte auf alkalische Kupferoxydlösungen einwirkt, und geht beim Erwärmen in das wasserfreie, rote Oxydul,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , über. An der Luft oxydiert sich das Oxydul schnell zum blauen Hydroxyd.

Durch Sauerstoffsäuren, wie z. B. durch verdünnte Schwefelsäure oder Phosphorsäure, wird das Kupferoxydul größtenteils gespalten in Cuprosalz und metallisches Kupfer nach:  $2 \text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$ , wobei sich ein Gleichgewicht einstellt, das durch Temperaturerhöhung zugunsten von  $\text{Cu}^+$  verschoben wird. Wird dementsprechend eine schwach angesäuerte konzentrierte Kupfersulfatlösung mit Kupfer erhitzt, so nimmt sie dieses zu Cuprosulfat auf und scheidet beim Erkalten Kupferkriställchen wieder ab. Nur unter ganz besonderen Bedingungen, wie durch Reduktion von Kupfervitriollösungen an Kupferkathoden, kann das farblose Cuprosulfat kristallisiert erhalten werden. Bekannt ist auch ein rotes Cuprosulfit,  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Viel leichter zugänglich sind die Salze des Kupferoxyduls mit Halogenwasserstoffsäuren.

Das Kupfer (1)-Chlorid, Kupferchlorür,  $\text{CuCl}$ , wird am besten dargestellt durch Erwärmen von 40 g Kupferchlorid mit 40 g Kupferdrahtnetzrollen oder Kupferspänen in 400 ccm 20 proz. Salzsäure, bis die anfangs dunkelbraungrüne Flüssigkeit fast farblos geworden ist. Dann gießt man in viel kaltes destilliertes Wasser ein und dekantiert das weiße, pulverig ausgefällte Chlorür wiederholt mit reinem Wasser. Aus Salzsäure kristallisiert das Chlorür in Tetraedern vom Schmelzpunkt  $434^\circ$  und einem Siedepunkt von ungefähr  $1000^\circ$ . Die Dampfdichte bei 1600 bis  $1700^\circ$  entspricht der einfachen Formel  $\text{CuCl}$ . Völlig trocken ist es gegen Luft und Licht beständig, im feuchten Zustande färbt es sich am Lichte violett bis schwarzblau. In Berührung mit Wasser erfolgt allmählich teilweise Hydrolyse zum Hydroxydul sowie teilweise Spaltung in Cuprichlorid und metallisches Kupfer. An der Luft oxydiert sich das feuchte Chlorür bald zu grünen, basischen Chloriden. Alkalien liefern Kupferhydroxydul,  $\text{CuOH}$ .



Die farblose salzsaure oder ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür dient in der Gasanalyse zur Absorption von Kohlenoxyd und von Sauerstoff.

Acetylen erzeugt in der ammoniakalischen Kupferchlorürlösung eine intensiv rote Fällung von wasserhaltigem Cuproacetylid, das man völlig rein und der Formel  $\text{Cu}_2\text{C}_2$  entsprechend aus Kupferoxydul unter Wasser und Acetylen dargestellt hat (Keiser). Wie schon beim Acetylen erwähnt wurde, verpufft das trockene Cuproacetylid beim Erhitzen oder durch Stoß und Schlag ziemlich kräftig.

Viel ausgeprägter als gegenüber dem Chlor ist die Neigung des Kupfers zur Bildung von Cuproverbindungen gegenüber dem Jod, dem Cyan, dem Rhodan und dem Schwefel. So erhält man z. B. aus Kupfersulfatlösung und Jodkalium beim Erwärmen Cuprojodid,  $\text{CuJ}$ , als bräunlichweißes Pulver neben freiem Jod. In Gegenwart von schwefliger Säure wird alles Jod als Cuprojodid gefällt, was für die Gewinnung von Jod aus den Mutterlaugen vom Chilesalpeter wichtig ist.

Cyankalium fällt aus Kupfervitriollösung zunächst einen grün-gelben Niederschlag von Kupfercyanürcyanid, der beim Erwärmen Cyangas abgibt und weißes Cyanür,  $\text{CuCN}$ , hinterläßt. Dieses löst sich in Cyankalium auf zu dem farblosen, auch gegen Schwefelwasserstoff beständigen Salz  $\text{Cu}(\text{CN})_4\text{K}_3$ .

Auf der Bildung von farblosem Cuprorhodanid,  $\text{CuSCN}$ , aus Kupfersalzlösungen, Rhodankalium und schwefliger Säure beruht die maßanalytische Bestimmung des Kupfers nach Volhard.

Kupfersulfür, Cuprosulfid,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , findet sich als wichtiges Kupfererz, Kupferglanz, auf Kupfererzgängen neben Kupferkies,  $\text{CuS}_2\text{Fe}$ , oder auch als Imprägnation in sedimentären Gesteinen aus dem Zechstein, z. B. im Mansfelder Kupferschiefer.  $\text{Cu}_2\text{S}$  bildet rhombische, stahlgraue, glänzende Kristalle, die man auch erhält beim Verbrennen von Kupfer im Schwefeldampf oder beim Erwärmen von gefällttem Schwefelkupfer im Wasserstoffstrom auf 400 bis 500°.

Der tetragonale, messinggelbe Kupferkies,  $\text{CuS}_2\text{Fe}$ , und das braunrote, lebhafte Anlauffarben zeigende, regulär kristallisierte Buntkupfererz,  $\text{Cu}_3\text{S}_3\text{Fe}$ , sind Sulfosalze von dreiwertigem Eisen mit einwertigem Kupfer.

Fällt man Cuprisalze mit Schwefelwasserstoff, so erhält man schwarze Ausscheidungen von wechselnder Zusammensetzung, aus denen man als einheitliches Produkt nur das Sulfür gewinnt (z. B. durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 400 bis 500°). Auch aus der Lösung von gefällttem Schwefelkupfer in gelbem Schwefelammonium kristallisiert nur die rote Cuproverbindung  $\text{Cu}_2\text{S}_4\cdot\text{NH}_4$ . Wohl aber findet sich Cuprisulfid,  $\text{CuS}$ , in der Natur als ziemlich seltenes Mineral, Kupferindig, in schön dunkelblauen hexagonalen Kristallen.

Cupronitride entstehen aus Lösungen von Kupfernitrat in flüssigem Ammoniak unter Einwirkung von Kaliumamid als explosive Niederschläge, wie z. B. das rote  $\text{Cu}_3\text{N}\cdot n\text{NH}_3$ , das dunkelbraune  $\text{Cu}_2\text{NH}$ , das schwarze  $\text{Cu}_3\text{N}$  und das gleichfalls schwarze  $\text{CuNK}_2\cdot\text{NH}_3$  (E. C. Franklin).



### Silber, Ag,

von argentum, Atomgewicht = 107,88 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 1, vielleicht auch 3 oder 4.

Schmelzpunkt  $960,5^{\circ}$ , Siedepunkt  $1955^{\circ}$ , spezifisches Gewicht  $d_{20}^{20} = 10,492$  für im Vakuum destilliertes ungepreßtes Metall, 10,503 für bei 1000 Atm. gepreßtes, spezifische Wärme = 0,0559.

**Vorkommen.** Auf den Silbererzgängen von Kongsberg in Norwegen, von Peru, vom Oberen See usw. findet sich gediegenes metallisches Silber in Würfel- und Oktaederform oder in haar-, auch federartig entwickelten Gebilden. Als Silbererze sind wichtig der Silberglanz, Argentit,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , der auch im Bleiglanz bis zu 1 Proz. enthalten ist, Silberkupferglanz,  $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Cu}_2\text{S}$ , lichtet Rotgiltigerz,  $\text{As}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{Ag}_2\text{S}$ , dunkles Rotgiltigerz,  $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{Ag}_2\text{S}$ , Miargyrit,  $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{Ag}_2\text{S}$ , sowie die komplizierten Sulfosalze Polybasit und Fahlerz; Hornsilber,  $\text{AgCl}$ , ist in Chile häufig zu finden. Durch die lösende Wirkung von Alkalichloriden gelangt Chlorsilber in das Meerwasser, das in 100 Litern ungefähr 1 mg Silber enthält.

### Gewinnung.

Die älteste und verbreitetste Methode besteht in dem Treibprozeß, indem man das Silber zunächst als Legierung mit Blei nach den hierfür gültigen Verfahren aus den Erzen ausbringt und dann auf offenen Herden durch Luft in der Glühhitze das Blei oxydiert, so daß die Bleiglätte ( $\text{PbO}$ ) abfließt und das metallische Silber hinterbleibt. Das Ende der Treibarbeit (Kupellation) erkennt man daran, daß der auf der Herdsohle verbleibende Regulus von Silber aus der Bleiglätte mit starkem Glanz sich abhebt, Silberblick. Das so erhaltene Blicksilber enthält gegen 95 Proz. Silber und wird zur Reinigung im Flammenofen oxydierend geschmolzen, bis alles Blei verschlackt ist.

Wegen der mit der Wiedergewinnung des Bleies aus der Bleiglätte verbundenen Verluste wird die Treibarbeit erst lohnend bei mehr als 0,02 Proz. Silber im Rohblei. Um nun silberärmeres Blei (bis herab zu 0,005 Proz. Silber) anzureichern, läßt man das geschmolzene Metall in gußeisernen Kesseln bis zu  $\frac{7}{8}$  seines Volumens erstarren, wobei Blei mit nur 0,001 Proz. Silber auskristallisiert, das mit Sieben abgeschöpft wird. Durch fortgesetztes Fraktionieren gelangt man so zu einer niedrigst schmelzenden Legierung mit 2,25 Proz. Silber (Eutektikum), die dem Treibherd übergeben wird. Man nennt dieses Verfahren das „Pattinsonieren“. An dessen Stelle ist das „Parkesieren“ getreten, wobei man dem Rohblei Zink zusetzt. In diesem ist das Silber viel leichter löslich als im Blei, während das Zink in dem geschmolzenen Blei sich nur in sehr geringem Grade auflöst. Bei der Abkühlung schwimmt die leicht erstarrende Zink-Silberlegierung als Zinkschaum auf dem noch flüssigen Blei. Der Zinkschaum wird in zylindrischen Gefäßen mittels Gasfeuerung destilliert, wobei reines Zink übergeht und eine gegen 4 Proz. Silber enthaltende Bleilegierung zurückbleibt, die dann der Treibarbeit zugeführt wird.

Um das vom Zinkschaum getrennte Blei von dem gelösten Zink (ungefähr 0,6 Proz.) zu befreien, bläst man Wasserdampf in die Schmelze, wodurch das Zink in Zinkoxyd übergeht.

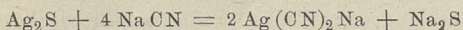
In Ländern, wo es an Brennstoff mangelt, wie besonders in Mexiko, verwendete man das Amalgamationsverfahren oder neuerdings die



Cyanidlaugerei. In ersterem werden die Erze, meist Chlorsilber und Schwefelsilber, mit Kupfersulfat und Kochsalz mechanisch verrieben, so daß Schwefelkupfer und Chlorsilber entstehen. Dann behandelt man die Mischung mit Quecksilber, welches das Chlorsilber reduziert und das Silber als Amalgam löst, aus dem durch Destillation das Silber abgetrennt wird. Ursprünglich verbrauchte man an Quecksilber die  $1\frac{1}{2}$ -fache Menge des gewonnenen Silbers, weshalb dieses sehr unvollkommene Verfahren nur bei hohen Silber- und niedrigen Quecksilberpreisen sich behaupten konnte. Später röstete man die Erze chlorierend mit Kochsalz und reduzierte das Chlorsilber in rotierenden Fässern mit Eisenspänen und schließlichem Zusatz von Quecksilber zur Amalgamierung des fein verteilten Silbers.

Auch durch Ausziehen der chlorierend gerösteten Erze mit Kochsalzlösung (Augustin-Prozeß) oder durch vorsichtiges Rösten des Sulfids bis zum wasserlöslichen Silbersulfat (Ziervogel-Prozeß), sowie endlich durch Lösen des Chlorids in Natriumthiosulfat hat man zeitweise das Silber aus den Erzen konzentrierend ausgelaut.

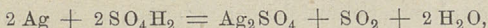
Von den nassen Verfahren hat gegenwärtig wohl nur die Cyanidlaugerei zunehmende praktische Bedeutung, die auf der Lösung von Chlor- oder Schwefelsilber in Cyannatriumlösung:



und der Fällung von Silbermetall aus dem Doppelcyanid mittels Zink oder durch Elektrolyse beruht. Besonders in Mexiko und Kanada wird viel Silber auf diese Weise gewonnen. Bedeutende Mengen Silber gewinnt man aus dem Anodenschlamm bei der elektrolytischen Kupferraffination. Diese, zusammen mit dem Treibverfahren, liefert fast 95 Proz. der Silberproduktion.

Das durch wiederholte Behandlung auf dem Treibherd feingebrennte Silber enthält noch wechselnde Mengen Gold und, sofern es aus Südamerika stammt, auch Platin. Da früher fast alles Silber von dorthier durch die spanischen Silberflotten nach Europa kam, enthalten die alten Silbermünzen meist nicht unbedeutliche Mengen Platin.

Zur völligen Reinigung des Silbers und zur Gewinnung von Gold bzw. Platin hat man früher das Silber durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure in wasserlösliches Silbersulfat übergeführt:



daraus das Silber mit Eisen gefällt und den hellgrauen Silberschlamm eingeschmolzen.

Neuerdings reinigt man elektrolytisch nach dem Verfahren von Möbius. Hierzu wird das Silber in Platten gegossen, und diese werden als Anoden, in Baumwollsäckchen gehüllt, in sehr verdünnter Salpetersäure gelöst und bei 1,5 Volt Spannung sowie bei 350 Amp. pro Quadratmeter an der Kathode als reines Silber abgeschieden. Der Anodenschlamm wird dann auf Gold verarbeitet.

Die Weltproduktion an Silber betrug 1909 gegen 6630 t im Werte von 420 Millionen Mark. Hieran beteiligten sich die Vereinigten Staaten mit 1670 t, Mexiko mit 2320 t, Kanada mit 870 t, Australien mit 530 t.

Für 1912 wurde die Weltproduktion auf 7117 t geschätzt, darunter die Vereinigten Staaten mit 1934, Mexiko mit 2372, Kanada mit 1093, Australien mit 557 t. Die deutsche Silberproduktion dürfte 450 t jährlich ausmachen.

Infolge des Überganges der Kulturstaaten von der Silberwährung zur Goldwährung sank der Preis des Silbers vom Jahre 1870 bis 1902 von 180 *M* auf 70 *M* für 1 kg, stieg dann aber wieder bis 1907 auf fast 100 *M* für 1 kg. Ein Dreimarkstück hat demnach nur etwa 1 *M* Silberwert, und wenn man an Stelle der weit unter dem Nennwert



stehenden Silbermünzen allgemein Papiergeld einführen wollte, würde Silber als Gebrauchsmetall in großen Mengen verfügbar. Dies wäre um so wünschenswerter, da sich das Silber als Edelmetall nicht nur für Schmuck- und Tafelgeräte, sondern auch für medizinische Instrumente und chemische Apparate, zumal Tiegel für Alkalischmelzen, sehr gut eignet.

Erhebliche Mengen Silber werden zu medizinischen und photochemischen Präparaten verarbeitet. Den Gehalt von Silberlegierungen an Silber bezieht man auf 1000 Tle., so daß z. B. eine 90 proz. Legierung den Feingehalt 900 hat.

**Eigenschaften.** Das Silber ist ein schönes Edelmetall von hervorragendem weißen Glanz, großer Politurfähigkeit und ähnlich dehnbar wie Gold, so daß es zu sehr dünnem Blattsilber ausgewalzt und zu feinen Drähten ausgezogen werden kann. Die unter der Goldschlägerhaut ausgehämmerte Silberfolie ist nur 0,0027 mm dick und läßt etwas Licht durch mit blaugrüner Farbe. Feinster Silberdraht (Filigrandraht) wiegt bei einer Länge von 2 km nur 1 g. Die Festigkeit beträgt ungefähr  $\frac{3}{4}$  von der des Kupfers.

Unter Luftzutritt geschmolzen, nimmt das Silber für 1 g ungefähr 2 ccm Sauerstoff auf, wodurch der Schmelzpunkt auf 955° (statt 960,5° im luftleeren Raum) erniedrigt wird. Beim Erstarren entweicht der Sauerstoff unter „Spratzen“ und Hinterlassung von Hohlräumen. Deshalb eignet sich reines Silber nicht zum Gießen in Formen, und man verwendet statt dessen meist Legierungen mit 10 Proz. Kupfer, wodurch auch die Härte erhöht wird.

Sehr empfindlich ist das Silber gegen Schwefel oder Schwefelwasserstoffverbindungen, so daß silberne Löffel durch zwiebelhaltige Speisen mit dunklem Schwefelsilber überzogen werden. Schon die minimalen Mengen flüchtiger Sulfide, wie sie sich in bewohnten Räumen finden, lassen das Silber mit der Zeit dunkeln. Um neuen Silbergeräten das Ansehen von altem Silber zu verleihen, taucht man sie in verdünnte Kaliumsulfidlösungen oder bringt sie in einen schwefelwasserstoffhaltigen Raum. Durch verdünnte, etwa 1 proz. Cyankaliumlösung kann man das Schwefelsilber leicht entfernen und so den ursprünglichen hellen Glanz wieder herstellen. Das Schwefelsilber,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , fällt auch aus deutlich sauren Silbersalzlösungen durch Schwefelwasserstoff als schwarzer Niederschlag aus. In der Natur findet es sich als wichtigstes Silbermineral, Silberglanz, meist zusammen mit Bleiglanz.

Zum Versilbern kupferner oder aus Kupferlegierungen bestehender Gegenstände dient entweder die Feuerversilberung, wobei man Silberamalgam auf die Oberfläche streicht und durch Erhitzen das Quecksilber entfernt, oder die Versilberung auf nassem Wege. Hierzu kocht man die mit verdünnter Salpetersäure gebeizten Metallflächen mit einer Auflösung von Chlorsilber in Chlornatrium und Weinstein oder, um einen dickeren Silberüberzug zu erhalten, schlägt man das Silber



auf den Gegenständen kathodisch nieder aus einer Lösung von Silbercyanürcyankalium,  $\text{Ag}(\text{CN})_2\text{K}$ .

Der hervorragend schöne, etwas rötliche Glanz des reinen Silbers hat schon J. v. Liebig veranlaßt, an Stelle der mit Zinnamalgalam belegten Spiegel versilbertes Glas einzuführen; doch war einerseits der Preis des Silbers damals verhältnismäßig hoch und andererseits zog man den grünlichen Schein der Quecksilberspiegel vor. Neuerdings haben die Silberspiegel die Quecksilberspiegel fast ganz verdrängt.

Um Glas mit einem festhaftenden glänzenden Silberspiegel zu überziehen, kommt es nach V. Kohlschütter vor allem darauf an, das Silber in Gegenwart von solchen Stoffen aus der Lösung zu reduzieren, die das Kristallisieren der Metallteilchen hindern und diese zunächst im kolloiden Zustande erhalten. Meist dient hierfür eine ammoniakalische, mit etwas Ätznatron versetzte Silbernitratlösung, der man als Reduktionsmittel Milchzucker oder auch Seignettesalz zusetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur erscheint der Spiegel nach einigen Minuten, beim schwachen Anwärmen sofort, wenn man einen Überschuß von Ammoniak vermieden hat. Auch eine Mischung aus 3 proz. Silbernitratlösung (20 ccm) mit 0,5 ccm Methylalkohol und 0,5 ccm Formalin eignet sich zum Versilbern von Glas bei gewöhnlicher Temperatur. Die zu versilbernden Glasflächen müssen zuvor auf das sorgfältigste poliert und von jeder Spur Fett befreit sein, was man durch Abwaschen mit Alkohol am sichersten erreicht.

### Kolloides Silber.

Während energische Reduktionsmittel, wie Hydroxylamin oder Hydrazin, in alkalischer Lösung das Silber als hellgraues kristallines Pulver ausfällen, kann man in Gegenwart von viel Seignettesalz oder Dextrin verdünnte Silbernitratlösungen durch verdünnte Ferrosulfat-Seignettesalzlösungen, wie auch durch Formaldehyd oder Tannin als schokoladebraunen Schlamm abscheiden, der sich nach dem Abdekantieren in reinem Wasser mit kaffeebrauner Farbe auflöst. Durch Beimengung anderer Kolloide, zumal von eiweißartigen Stoffen, wie Lysalbin- und Protalbinsaurem Natron, steigt die Beständigkeit dieser wasserlöslichen Form des Silbers, indem das beigemengte Kolloid als Schutzkolloid wirkt.

Das Kollargol oder *Argentum colloidal* nach Credé wird auf solche Weise dargestellt und kommt in amorphen, dunklen, glänzenden Stückchen in den Handel.

Die tiefbraune Lösung in Wasser dient in der Medizin zu Ausspülungen von Wunden und entzündlichen Körperhöhlungen.

Auch durch Erhitzen von citronensaurem Silber im Wasserstoffstrom auf 100° gewinnt man, je nach den besonderen Bedingungen, kolloides Silber von gelber, roter oder blauer Farbe (Carey Lea). Grüne bis braune Silberkolloide entstehen durch Reduktion von Silbernitrat-Wasserglaslösungen mittels Formaldehyd (Küspert), rote Lösungen mit olivegrünem Reflex durch Reduktion der Lösung von  $\frac{1}{4}$  g Silbernitrat,  $\frac{1}{2}$  g Gummi arabicum in 200 ccm Wasser mit wenig Hydrazinhydrat (Gutbier).

Neutrale Elektrolyte, wie Natriumsulfat oder Natriumnitrat, fällen das Sol; in reinem Wasser löst sich dieses wieder auf. Saure Elektrolyte, wie verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure, zerstören das Sol und scheiden gewöhnliches unlösliches Silber ab. Kolloidgelöstes Silber wandert im



elektrischen Felde langsam an die Anode und wird dort ausgeflockt. Die unter dem Ultramikroskop sichtbaren Teilchen von 100- bis 1000facher Größe der chemischen Moleküle sind demnach nicht wie die Silberionen einer Silbersalzlösung positiv, sondern negativ geladen, indem die mit Wasser vollgesaugten Teilchen negative Ionen adsorbiert enthalten. Siehe über Kolloide unter Kieselsäure.

Auch im Glas löst sich Silber allmählich mit braungelber Farbe, wenn man Silberverbindungen der Glasschmelze zusetzt oder wenn man Silbersalzlösungen in Glasgefäßen eingeschlossen längere Zeit über 200° erhitzt.

Als molekulares Silber bezeichnet man feinst verteiltes metallisches Silber, wie man es durch Reduktion von feuchtem Chlorsilber mit Zinkstaub, mit Traubenzucker und Natronlauge, mit Formaldehyd und Sodalösung oder durch kathodische Reduktion von Chlorsilber unter verdünnter Schwefelsäure gewinnt. Es dient, besonders in der organischen Chemie, zur Bindung der letzten Spuren freier Halogene.

Gegen Sauerstoff ist das Silber ziemlich beständig, desgleichen gegen Flußsäure, Salzsäure und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Heiße konzentrierte Schwefelsäure löst zu Silbersulfat und Schwefeldioxyd:  $2\text{Ag} + 2\text{SO}_4\text{H}_2 = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Salpetersäure wirkt je nach der Konzentration verschieden schnell ein unter Bildung von Silbernitrat und Stickoxyden. In der Kochhitze wirkt selbst sehr verdünnte Salpetersäure schnell lösend auf das Silber. Chlor, Brom und Jod verbinden sich auch mit dichtem blanken Silber sofort zu Halogensilber. Schwefelwasserstoff und diesem verwandte Sulfide bilden, wie schon erwähnt wurde, noch bei sehr großer Verdünnung einen dunkeln Überzug von Schwefelsilber.

### Verbindungen des Silbers.

Silberoxyd,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , entsteht als schwarzbraunes Pulver beim Erhitzen von feinst verteiltem Silber auf 300° unter mehr als 15 Atm. Sauerstoffdruck mit einer molekularen Bildungswärme von + 6,4 Cal. Zur Darstellung fällt man Silbernitratlösung mit kohlenstofffreier Alkalilauge und trocknet den dunkelbraunen Niederschlag bei 50°, wobei er aber noch etwa 2 Proz. Wasser zurückhält; doch scheint ein Hydroxyd  $\text{AgOH}$  nur bei - 30° aus alkoholischer Silbernitratlösung und alkoholischem Kali zu entstehen. Bei gewöhnlicher Temperatur liegt nur das Oxyd  $\text{Ag}_2\text{O}$  vor mit einem geringen Gehalt an adsorbiertem Wasser.

Entsprechend der geringen Bildungswärme beginnt die Zersetzung nach:  $2\text{Ag}_2\text{O} = 4\text{Ag} + \text{O}_2$  schon bei 160° und wird bei 250° lebhaft. Bei 300° beträgt der Dissoziationsdruck 15 bis 20 Atm. Sauerstoff. Auch im Licht wird langsam Sauerstoff entwickelt. Reduktionsmittel der verschiedensten Art führen das Oxyd in Metall über, Wasserstoff reduziert schon von 100° an, Wasserstoffperoxyd reagiert sehr energisch nach:  $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{Ag} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Silberoxyd ist zwar in Wasser nur wenig löslich ( $2,2 \cdot 10^{-4}$  Gramm- atome Silber in 1 Liter Wasser bei 25°), aber so stark basisch, daß diese Lösung rotes Lackmuspapier bläut und selbst die stärksten Säuren,



wie Salpetersäure oder Schwefelsäure, neutralisiert werden. Die meisten Schwermetalloxyde, wie die von Bi, Zn, Cu, Hg, Fe, Co, Cr, auch von Be, Al, werden durch Silberoxyd aus ihren Salzen gefällt. An der Luft zieht das Silberoxyd Kohlensäure an. Ganz besonders stark basisch wirkt das Silberoxyd wegen der Unlöslichkeit von Halogensilber auf Chloride, Bromide und Jodide, so daß aus Natriumchloridlösung teilweise Ätznatron frei gemacht wird und selbst die gegen Ätzkallilauge beständigen organischen Ammoniumjodide, wie z. B.  $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$ , in die freien Basen, wie  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ , übergeführt werden.

Ob ein niedrigeres Oxyd wie  $\text{Ag}_2\text{O}$  existiert, ist mehr als zweifelhaft, wahrscheinlich sind die von Wöhler, Rose, von der Pfordten beschriebenen Produkte nur Adsorptionen von kolloidem Silber an das normale Oxyd  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

Dagegen sind bestimmt nachgewiesen zwei höhere Oxyde,  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  und  $\text{Ag}_2\text{O}_3$ , die man durch anodische Oxydation in alkalischer bzw. saurer Lösung als schwarze, metallglänzende, kristalline Produkte erhält, die schon beim Waschen mit Wasser Sauerstoff abgeben (R. Luther sowie L. Wöhler).

Aus ammoniakalischen Silberlösungen, wie sie zum Versilbern von Glas dienen, scheiden sich nach längerem Stehen dunkle Niederschläge ab, die bei Erschütterung der Gefäße ziemlich kräftig explodieren. Es handelt sich hier um das Knallsilber von Berthollet,  $\text{NAg}_3$  oder  $\text{NHAg}_2$ , das nicht aus Silbersalzen, wohl aber aus Silberoxyd bzw. mit Alkali versetzten Silbersalzen und Ammoniak entsteht, und nach einiger Zeit von selbst, schneller auf Zusatz von Alkohol oder beim Erwärmen in kleinen, schwarzen, glänzenden Kriställchen auftritt.

Verschieden hiervon ist das schon bei der Stickstoffwasserstoffsäure besprochene Silberazid,  $\text{AgN}_3$ , das aus Silbernitratlösung und Natriumazid als weißer käsiger Niederschlag ausfällt, der aus wässrigem Ammoniak umkristallisiert werden kann, bei  $250^\circ$  schmilzt, dann äußerst heftig explodiert und gleich dem Halogensilber lichtempfindlich ist.

Das Knallsilber im engeren Sinne des Wortes ist das Silbersalz der Knallsäure  $\text{C:NOH}$  (s. unter Kohlenstoff) und entspricht dem Knallquecksilber  $(\text{C:NO})_2\text{Hg}$ .

Silbernitrat, *argentum nitricum*,  $\text{AgNO}_3$ , kristallisiert aus der Lösung von Silber in Salpetersäure in farblosen, rhombischen, dicken Tafeln vom spez. Gew. 4,33 und dem Schmelzpunkt  $208,6^\circ$ . Dieses Nitrat ist zum Unterschied von den meisten anderen Schwermetallnitraten nicht hygroskopisch, löst sich aber sehr leicht in Wasser auf mit neutraler Reaktion. Es lösen sich bei  $0^\circ$  115 g  $\text{AgNO}_3$ , bei  $20^\circ$  215 g, bei  $50^\circ$  400 g, bei  $100^\circ$  910 g auf 100 g Wasser. Heißer Alkohol löst  $\frac{1}{5}$  seines Gewichts Silbernitrat auf.

Die wässrige Silbernitratlösung ist wie die der Alkalinitrate nicht hydrolytisch, sondern nur elektrolytisch gespalten und gibt beim Durchgang des galvanischen Stromes genau die dem Strom äquivalente Menge Silber an der Kathode ab, worauf die Verwendung zum Füllen der Silbercoulometer beruht.

Auf der Haut wirkt Silbernitrat oxydierend und ätzend unter Abscheidung von dunklem Silber. Als Höllenstein, *lapis infernalis*,



dienen Stengelchen von geschmolzenem Silbernitrat, um Wucherungen zu beseitigen. Auch andere organische Stoffe, wie Papier und Staubeilchen, reduzieren Silbernitrat, zumal im Lichte.

Da das Potential des Silbers gegen eine an Silberionen normale Lösung um 0,8 Volt edler ist als das des Wasserstoffs in 2-normaler Schwefelsäure, fällt mit Palladium aktivierter Wasserstoff das Silber aus, desgleichen fallen die meisten Metalle, so auch Quecksilber, letzteres unter Bildung von kristallisiertem Silber-Quecksilberamalgame (arbor Dianae = Baum der Diana genannt, wegen der zierlichen Verästelungen der Kriställchen).

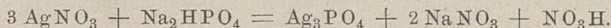
Mit Lithium- und Natriumnitrat bildet das Silbernitrat isomorphe Mischungen, mit Kalium- und Thalliumnitrat Doppelsalze.

Silbernitrit,  $\text{AgNO}_2$ , fällt aus Silbernitrat- und Natriumnitritlösungen als gelblichweißes Kristallpulver aus, das aus heißem Wasser umkristallisiert werden kann und sich zum scharfen Abwiegen bestimmter Nitritmengen eignet.

Silbersulfat,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , wird durch Lösen des Metalles in heißer konzentrierter Schwefelsäure dargestellt. Es bildet weiße, rhombische Kristalle, isomorph mit wasserfreiem Natriumsulfat, schmilzt in dunkler Rotglut, löst sich in Wasser nur wenig auf (bei  $100^\circ$  1 Tl.  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  in 69 Tln. Wasser).

Silbersulfit,  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$ , fällt aus Lösungen als weißer, fast unlöslicher Niederschlag, der beim Erwärmen oder im Lichte schnell dunkelt unter Reduktion zu Silber und Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure.

Silberphosphat,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , ist, wie schon bei der Phosphorsäure erwähnt wurde, ein gelber amorpher Niederschlag, der auch aus sekundären Alkaliphosphaten durch Silbernitrat unter Abspaltung freier Säure gefällt wird:



Silbercarbonat,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , aus löslichen Silbersalzen durch Alkalicarbonat gefällt, ist ein blaßgelber, fast weißer Niederschlag, der im Licht und bei  $200^\circ$  zerfällt.

Silberacetat,  $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , kristallisiert in schwer löslichen (bei  $20^\circ$  10,4 g auf 1 Liter), glänzenden, flachen, biegsamen Nadeln, die beim Erhitzen Essigsäureanhydrid abgeben.

Silberoxalat,  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , fällt aus Silbernitrat- und Oxalsäurelösung als weißer Niederschlag, der sich bei  $110^\circ$  zersetzt und beim schnellen Erhitzen auf  $140^\circ$  explodiert:  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2 \text{Ag} + 2 \text{CO}_2$ .

Silberacetylid,  $\text{Ag}_2\text{C}_2$ , fällt, wie schon beim Acetylen besprochen wurde, aus ammoniakalischer Silbernitratlösung durch Acetylen als weißer käsiger Niederschlag, der sich am Lichte rasch schwärzt und beim Erhitzen, wie auch durch Stoß und Schlag explodiert. Aus Silbernitratlösung selbst fällt eine weiße, gleichfalls explosive Doppelverbindung von Silberacetylid mit Silbernitrat nieder.

Besonders charakteristisch und für die analytische Chemie höchst wichtig sind die unlöslichen Verbindungen von Silber mit den Halogenen und den diesen verwandten Gruppen.

Silberchlorid, Chlorsilber,  $\text{AgCl}$ , findet sich in den oberen Schichten der Silbererzlager als Hornsilber in Würfeln kristallisiert vor, desgleichen, wie eingangs erwähnt wurde, im Meerwasser durch Kochsalz aufgelöst. Es fällt aus löslichen Chloriden oder freier Salzsäure bzw. aus den Chlorionen beim Zusammentreffen mit Silberionen,



wie z. B. mit einer Silbernitratlösung, als weißer käsiger Niederschlag aus, der in verdünnter Salpetersäure sich praktisch nicht auflöst.

1 Liter reines Wasser löst bei 18°  $1,17 \cdot 10^{-5}$  g-Mol Chlorsilber auf, bei 25°  $1,6 \cdot 10^{-5}$ . Durch überschüssige Chlor- oder Silberionen wird die Löslichkeit, entsprechend dem Massenwirkungsgesetz (s. bei Natriumchlorid), zunächst herabgedrückt. Höhere Konzentrationen an Chloriden wirken durch Doppelsalzbildung  $\text{AgCl}_2\text{Me}$  lösend; so z. B. löst sich 1 Tl.  $\text{AgCl}$  bei gewöhnlicher Temperatur in 2122 Tln. gesättigter  $\text{KCl}$ -Lösung, in 1050 Tln. gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung, in 634 Tln. gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung, in 584 Tln. gesättigter  $\text{MgCl}_2$ -Lösung.

Auch konzentrierte Silbernitratlösung löst Halogensilber auf, z. B. eine 66proz.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung bei 90° für 100 g  $\text{AgNO}_3$  gegen 0,8 g  $\text{AgCl}$ . Bromsilber wird unter denselben Bedingungen viermal leichter, Jodsilber fast hundertmal leichter als Chlorsilber gelöst. Auch hier entstehen Doppelsalze vom Typus  $\text{AgHal} \cdot \text{AgNO}_3$ .

Sehr leicht löslich ist das Chlorsilber in Ammoniakwasser, Natriumthiosulfatlösung und Cyankaliumlösung unter Bildung von Amminsalzen, wie  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}$  oder  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_3\text{Cl} \cdot \text{AgCl}$  bzw.  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{KAg}(\text{CN})_2$ .

Das Chlorsilber schmilzt gegen 485° zu einer gelben Flüssigkeit und verdampft oberhalb 1000° unzersetzt. Die Dampfdichte bei 1735° deutet auf teilweise Polymerisation der Moleküle hin (Biltz).

Am Licht färbt sich das Chlorsilber lila, violett und zuletzt schiefergrau, indem Chlor entwickelt wird und eine Adsorptionsverbindung von kolloidem Silber an Chlorsilber hinterbleibt. Dieses „Photochlorid“ kann auch aus Chlor und kolloidem Silber sowie aus Chlorsilber durch Reduktionsmittel wie ammoniakalische Ferrosalzlösung erhalten werden. Zur Darstellung von kristallisierten Silber-Photohaloiden ließ W. Reinders Chlorsilber aus ammoniakalischer Lösung im Lichte oder aus einer Lösung von kolloidem Silber auskristallisieren. Im ersteren Falle erhält man Würfel und Oktaeder von indigoblaue Farbe mit etwa 1 Proz. an das Chlorsilber adsorbiertem, kolloidem Silber. Im letzteren Falle erhält man gelbe, rote, rotviolette, blauviolette bis indigoblaue Produkte, je nach der angewendeten kolloiden Silberlösung. Außer dem kolloiden Silber werden auch kolloides Gold und einige organische Farbstoffe vom Chlorsilber adsorbiert.

Die Lichtempfindlichkeit von Chlorsilber bedingt seine Anwendung zur Herstellung photographischer Kopierpapiere, in deren Albuminschicht sich rotes kolloides Silber entwickelt, das man durch ein Gold- oder Platinchloridbad tont, wobei das Silber das Gold oder Platin aus der Lösung fällt.

Für photographische Trockenplatten wird Bromsilber, für Kolloidumulsionsplatten Jodsilber vorgezogen, weil beide das Chlorsilber an Lichtempfindlichkeit übertreffen.

Silberbromid, Bromsilber,  $\text{AgBr}$ , fällt aus Silbersalzen und Bromiden als käsiger amorpher, gelblichweißer Niederschlag aus, der in Ammoniakwasser etwas schwerer löslich ist als das Chlorsilber, sonst



aber diesem sehr ähnlich ist. Bromsilber schmilzt bei  $420^{\circ}$  zu einer orangefarbenen Flüssigkeit, die zu einer gelben, hornartigen Masse erstarrt.

Silberjodid, Jodsilber,  $\text{AgJ}$ , ist rein hellgelb gefärbt, löst sich in Ammoniakwasser fast gar nicht auf, ist leichter löslich in Thiosulfat und sehr leicht in Cyankaliumlösung. Geschmolzenes Jodsilber erstarrt bei  $540^{\circ}$  zunächst in regulären Kristallen, die bei  $146^{\circ}$  in die hexagonale Form übergehen. Die Löslichkeit in Wasser beträgt  $1,5 \cdot 10^{-8}$  Mol pro 1 Liter Wasser bei  $21^{\circ}$ , ist also noch bedeutend geringer als die des Chlorsilbers.

Die enorme Schwerlöslichkeit und direkte Wägbarekeit von Chlor-, Brom- und Jodsilber ermöglichen sowohl die genaue Bestimmung dieser Halogene in ionisierbaren oder sonst reaktionsfähigen Verbindungen als auch die des Silbers. Die genauesten Äquivalentgewichtsbestimmungen gründen sich auf den Umsatz und die schließliche Wägung von Halogensilber (s. bei Kaliumchlorat).

Auf die Verwendung in der Photographie kann hier nicht näher eingegangen werden; allgemein beruht diese jetzt fast jedem Laien geläufige Kunst auf der durch das Licht bewirkten, anfänglich kaum merkbaren Zersetzung von Halogensilber und der Verstärkung durch Reduktionsmittel, wie Hydrochinon, Eisenoxalat usw., die größere Mengen Silber abscheiden, das sich an den durch die Belichtung geschaffenen Silberkeimen ansetzt und diese bis zum sichtbaren Negativ vergrößert (Entwickler). Durch Natriumthiosulfat oder Cyankaliumlösung entfernt man das überschüssige, unverbrauchte Halogensilber und schützt so das Negativ vor weiterer Veränderung am Lichte (Fixieren).

Silbercyanid, Cyansilber,  $\text{AgCN}$ , fällt als weißer, käsiger, dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag aus, wenn Silberlösungen mit äquivalenten Mengen Cyankalium zusammentreffen. Auch bei sehr starker Verdünnung wirkt ein Überschuß an Cyankalium auflösend, indem das leicht lösliche Doppelcyanid,  $\text{Ag}(\text{CN})_2\text{K}$ , entsteht.

In reinem Wasser löst sich nur  $1,5 \cdot 10^{-6}$  Mol Cyansilber bei  $20^{\circ}$  auf. Beim Erhitzen von Cyansilber entweicht die Hälfte des Cyans, während Paracyansilber hinterbleibt. Salzsäure spaltet in Chlorsilber und Blausäure.

Silberrhodanid, Rhodansilber,  $\text{AgSCN}$ , ist ein gleichfalls weißer, gequollener, fast unlöslicher Niederschlag, der mit überschüssigem Rhodankalium ein lösliches Doppelsalz,  $\text{Ag}(\text{SCN})_2\text{K}$ , bildet. Setzt man zu einer Silbernitratlösung Ferrisulfat und dann so lange eine Rhodankaliumlösung von bekanntem Gehalt, bis Rotfärbung eintritt, dann trifft auf 1 Mol Rhodankalium 1 Atomgewicht Silber. Hierauf beruht die Volhardsche Silbertitration.



## Gold, Au,

von aurum, Atomgewicht 197,2 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 3 und 1.

Schmelzpunkt  $1063^0$ , Siedepunkt gegen  $2500^0$ , spezifisches Gewicht  $d_{17,5}^{17,5}$  = 19,32 für gegossenes Gold, 19,34 für das gehämmerte Metall, spezifische Wärme 0,0316 von 0 bis  $100^0$ .

**Vorkommen.** Das Gold findet sich hauptsächlich als freies Metall in der Natur, und zwar auf Quarzgängen in meist feiner Verteilung, begleitet von Kupferkies, Arsenkies, Zinkblende, Bleiglanz, Antimonglanz, Silbererzen, und zumal von Pyrit,  $\text{FeS}_2$ , der Gold in so feiner Verteilung enthält, daß es direkt nicht nachgewiesen werden kann, sondern erst durch chemische Methoden daraus sich abscheiden läßt. Auf den Quarzgängen tritt das Gold oft kristallisiert auf in regulären Oktaedern mit abstumpfenden Dodekaederflächen. Mit zunehmender Tiefe nimmt der Goldgehalt der Quarzgänge meist ab, er beträgt in günstigsten Fällen gegen 100 g, meist aber nur wenige Gramm für 1 t Gestein.

Nach Verwitterung der goldführenden Gesteinsmassen wird das Gold vom Wasser weggewaschen und findet sich dann als Seifen- oder Waschgold in den Flußsand und Ablagerungen als Goldstaub, auch als Goldkörner und bisweilen in Gestalt von Goldklumpen, die wohl aus feineren Teilchen durch mechanischen Druck zusammengeschweißt wurden.

An Golderzen ist zu nennen das Tellurgoldsilber, Schrifterz, mit 25 bis 30 Proz. Gold, und das Blättererz, eine Verbindung von Gold, Kupfer und Blei mit Tellur.

Mit dem Wasser der Flüsse werden große Mengen Gold, vielleicht in kolloider Form, ins Meer gespült, so daß das Meerwasser durchschnittlich gegen 0,02 mg Gold auf 1 t enthält. An den Mündungen von Flüssen aus goldreichen Ländern, wie dem australischen Murray, soll der Goldgehalt des Meeres bis zu 40 mg auf 1 t ansteigen. Nach H. Koch enthält das Wasser der Adria 3 bis 4 mg, das der Riviera 2,5 mg Gold im Kubikmeter.

Mit Sicherheit darf man die gesamte, in Weltmeere enthaltene Menge Gold auf 15 bis 20 Millionen Tonnen veranschlagen. Noch bedeutendere Mengen Gold und Silber dürften sich nach neuesten Untersuchungen von Wagoner im Tiefseeschlamm vorfinden.

Nach den geschichtlichen Überlieferungen war der Goldreichtum der alten Kulturvölker sehr groß, jedenfalls viel bedeutender, als nach dem gegenwärtigen Goldvorkommen in der alten Welt zu schließen wäre. Zweifellos sind die ehemals reichen Fundstellen in Asien und Europa fast erschöpft, und Japan, China, Persien, Indien, Korea, sowie der Ural, Siebenbürgen, Schweden und Norwegen stehen hinsichtlich der Goldgewinnung weit zurück hinter Südafrika, Australien, Kalifornien, Kolorado und Alaska. Ob die sibirischen Goldlager an der Lena, dem Jenissei und dem Amur ergiebig und lohnend sind, muß noch abgewartet werden.

## Goldgewinnung.

Für die europäische Goldgewinnung spielt die Goldwäscherei aus dem Sande der Ströme, wie Rhein, Donau, Inn, Isar und einiger kleinerer Flüsse,



die dem Fichtelgebirge und dem Böhmerwald entstammen, keine Rolle mehr, einerseits deswegen, weil durch die Regulierung der Flußläufe der natürliche Schlammprozeß, wie ihn die Frühjahrshochwässer bewirkten, verhindert worden ist, andererseits wegen der Steigerung der Arbeitslöhne in den letzten Jahrzehnten. Dagegen ist der an sich sehr geringe Goldgehalt sulfidischer Erze, wie Pyrit, Kupferkies, Silberglanz, insofern von Bedeutung geworden, als bei der elektrolytischen Raffination von Kupfer und Silber, sowie bei der Entzinkung von Pyritabbränden nebenbei Gold erhalten wird.

Um den natürlichen Vorgang der Zertrümmerung und Schlammung goldhaltiger Schichten nachzuahmen und zu beschleunigen, bediente man sich in Kalifornien seit längerer Zeit des sogenannten hydraulischen Abbaues, indem unter starkem Druck stehende Wasserstrahlen gegen die Erdmassen geschleudert wurden und das so zerkleinerte Material in ausgedehnten Rinnen mit stellenweisem Einsatz kleiner Quecksilberbecken an dieses Metall das fein verteilte Gold abgeben konnte.

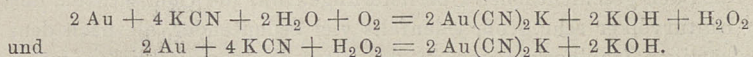
Gegenwärtig kommen die folgenden drei Verfahren in Betracht: 1. die Amalgamierung; 2. die chlorierende Auslaugung; 3. die Extraktion mit Cyankaliumlösung.

Zu 1. Bei kiesigen Erzen wird das Material zunächst geröstet und in Pochwerken mit Wasser und Quecksilber unter Zusatz von Natriumamalgam auf das gründlichste durchgearbeitet. Ein beträchtlicher Teil des Goldes entzieht sich hierbei der lösenden Wirkung des Quecksilbers und wird als „Pochtrübe“ durch eine Art Waschprozeß in die reicheren Concentrates und in die ärmeren tailings und slimes zerlegt.

Zu 2. Das von Plattner eingeführte Chlorverfahren setzt gleichfalls ein oxydierend geröstetes Material voraus, das dann noch chlorierend geröstet wird, um alle Metalle, außer Gold, in lösliche Chloride zu verwandeln. Schließlich wird auch das Gold durch Chlorwasser als Goldchlorid gelöst, meist unter Zusatz von Brom, und dann das Gold durch Schwefelwasserstoff, Eisenpyritol oder am einfachsten durch Filtrieren der Laugen über Holzkohle abgeschieden. Letztere schlägt das Gold auf ihrer Oberfläche nieder, und beim Verglühen der Kohle hinterbleibt das Metall. Dieses Chlorverfahren eignet sich auch zum Lösen des Goldes aus Kiesabbränden.

Zu 3. Dieses von Mac Arthur und Forrest 1888 zuerst in Australien erprobte Verfahren hat eine weit größere Bedeutung erlangt, als die vorausgegangenen, zumal da die Darstellung von Cyankalium und neuerdings von Cyannatrium im technisch großen Maßstabe möglich geworden ist (s. bei Cyankalium und Cyannatrium).

Feinst verteiltes Gold, wie es von Quecksilber nicht mehr angegriffen wird (tailings und slimes, s. oben), löst sich in Cyankaliumlösung in Gegenwart von Luft auf unter Bildung von Wasserstoffperoxyd, nach (Bodländer):



Zunächst wird das Material mit verdünnter Lauge gewaschen, dann mit 0,4 proz. und weiterhin mit 0,1 proz. Cyankaliumlösung behandelt. Aus der Lösung von Goldcyanurecyankalium,  $\text{Au}(\text{CN})_2\text{K}$ , schlägt man das Gold mittels Zink oder durch Elektrolyse an Bleikathoden nieder.

### Goldscheidung.

Das Rohgold aus den eben beschriebenen Prozessen oder aus der elektrolytischen Silber- und Kupfergewinnung enthält außer Silber öfters auch noch Platinmetalle und bisweilen Tellur. Zur endgültigen Reinigung dient gegenwärtig die Scheidung mit Königswasser oder die Goldelektrolyse. Das Königswasser löst Gold zu Goldchloridchlorwasserstoffsäure,  $\text{AuCl}_4\text{H}$ , aus der Eisen-



vitriol oder Eisenchlorür das Metall niederschlägt. Chlorsilber bleibt nach Verdünnen mit Wasser ungelöst, Platin und Iridium werden als Chlorosäuren zunächst vom Eisenvitriol nicht reduziert. Um das Gold elektrolytisch zu reinigen, wird das Rohmetall als Anode in einer salzsauren Goldchloridlösung aufgelöst. An den Kathoden aus reinem Goldblech scheidet sich bei 60 bis 70° aus der 3- bis 4 proz. Goldlösung zusammenhängendes Feingold ab.

Die Gesamtproduktion an Gold belief sich 1910 auf 682 t im Werte von 1820 Millionen Mark; davon lieferte Transvaal für 700 Millionen, die Vereinigten Staaten für 384 Millionen, Australien für 262 Millionen Mark. 1912 wurde die Gesamtproduktion geschätzt auf 1816 Millionen Mark, darunter Transvaal mit 753 Millionen Mark. Ähnliche Zahlen gelten für 1913.

Die ganze, seit der Entdeckung Amerikas bis jetzt gewonnene Goldmenge beträgt 21 240 t im Werte von rund 55,2 Milliarden Mark.

Nach einer Schätzung des London Statist waren in allen Kulturstaaen zusammen im Jahre 1910 17 728 Millionen Mark Gold in Form von Münzen und Barren im Umlauf.

**Eigenschaften.** Das Gold kristallisiert im regulären System in mannigfachen Kombinationen, die meist zu moosartigen oder haarförmigen Gebilden verzerrt sind. Gut ausgebildete Kristalle erhält man aus dem Amalgam durch längeres Erhitzen auf 80° und darauf folgendes Behandeln mit verdünnter Salpetersäure. Während das gefällte Gold lehmfarben aussieht, zeigt das dichte Metall den allbekannten prachtvollen gelben Glanz, der schon bei dem nur 0,000 14 mm dicken Blattgold hervortritt und dem Gold seit uralten Zeiten den Vorrang als Schmuckmetall vor allen anderen Metallen sicherte. Während der Wert des Silbers infolge der amerikanischen Massenproduktion seit 1870 (s. bei Silber) bedeutend zurückging, konnte der des Goldes zu 2790 *M* für 1 kg als Grundlage der Goldwährung in Friedenszeiten behauptet werden.

Infolge des hohen Atomgewichtes und der damit verbundenen geringen spezifischen Wärme von nur 0,0316 fühlen sich goldene Gegenstände im Vergleich mit solchen aus Silber oder Kupfer, Eisen usw. warm an.

Die Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit ist größer noch als die des Silbers, so daß feinsten Golddraht von 2 km Länge nur 1 g wiegt und daß Blattgold sich zu 0,000 14 mm Dicke ausschlagen läßt.

Auf Silber = 100 bezogen, ist die Wärmeleitfähigkeit des Goldes = 69,4, die elektrische Leitfähigkeit = 72.

Zwar siedet das Gold bei höherer Temperatur als das Kupfer (schätzungsweise bei 2530°), doch lehrt die praktische Erfahrung, daß Gold in gewöhnlichen Öfen sich schon bei 1100° zu verflüchtigen beginnt, weshalb in allen großen Münzen Flugstaubsammelräume angebracht sind. Geschmolzenes Gold leuchtet mit schön grüner Farbe.

Die absolute Festigkeit für gezogenen Golddraht ist 2000 bis 3000 kg auf 1 qcm.

Die Härte ist gering, so daß Feingold beim Versand oder Gebrauch sich stark abreibt und auf diese Weise große Mengen Gold im Laufe der Jahrtausende verloren gingen.



Für Münzen wird in Deutschland das Gold mit 10 Proz. Kupfer legiert, wodurch die Härte gesteigert, allerdings auch der schön gelbe Glanz nach Rot verändert wird. Ein Zwanzigmarkstück wiegt 8 g und enthält 7,2 g Gold.

Für Schmucksachen dienen Legierungen von Gold mit Kupfer und Silber, deren Goldgehalt man in Tausendsteln oder in Karaten angibt. Reines Gold ist 24 karätig; 8 karätiges Gold enthält demnach  $\frac{1}{3}$  seines Gewichtes an Gold, 12 karätiges  $\frac{1}{2}$  usw.

Auf dem Probierstein erkennt man den Goldgehalt daran, daß der glänzende Metallstrich beim Befeuchten mit 30 proz. Salpetersäure nicht oder nur zum Teil verschwindet.

Beim Betupfen mit Silbernitratlösung bleibt echtes Gold unverändert, während vergoldete unedle Metalle um so schneller dunkles metallisches Silber ausscheiden, je dünner die Vergoldung ist.

Zum Vergolden von Holz oder Tapeten dient das Blattgold. Metallwaren werden durch Aufwalzen, Plattieren vergoldet oder durch Aufstreichen von Goldamalgam und nachfolgendes Erhitzen. Am vorteilhaftesten vergoldet man versilberte oder verkupferte Metallflächen auf galvanischem Wege, indem man sie als Kathoden in einer Lösung von Knallgold in Cyankalium einer Anode aus reinem Goldblech gegenüberstellt. Damit der Überzug zusammenhält, muß die Stromdichte möglichst gering gehalten werden und die Spannung so niedrig bleiben, daß kein Wasserstoff frei wird.

Porzellan und Glas vergoldet man mit Mischungen aus schwefelhaltigen organischen Ölen und Goldchlorid, die beim Erhitzen schmelzen und glänzendes Gold zurücklassen. Glas läßt sich auch mit einer Lösung von Goldchlorid in sehr verdünnter Kalilauge unter Zusatz von Alkohol und Äther vergolden.

### Kolloides Gold.

Am längsten bekannt ist der Cassiussche Goldpurpur, der aus verdünnten Goldsalzlösungen durch teilweise oxydiertes Zinnchlorür als purpurbis braunrote Suspension auftritt, und zwar von solcher Färbekraft, daß man noch 1 Tl. Gold in 100 Millionen Teilen Wasser nachweisen kann. Dieser Purpur ist eine Adsorptionsverbindung von kolloidem Gold an Zinnsäure und dient in der Glas- und Tonfärberei. Glasflüsse, zumal bleihaltige, lösen nämlich fein verteiltes Gold auf, und nach schnellem Abkühlen erhält man eine farblose feste Lösung, die beim Anwärmen prächtig rot anläuft. 1 Tl. Gold auf 50 000 Tle. Glas gibt noch schönen Goldrubin, bei 100 000 Tln. ein kräftiges, leuchtendes Rosa.

Wässrige Lösungen von kolloidem Gold entstehen bei der Reduktion von Goldchloridlösungen durch die verschiedenartigsten Reduktionsmittel, wie Phosphor, Glycerin, Hypophosphite, Nitrite und Wasserstoffperoxyd, gehen aber meist schnell in gelbliche Trübungen mit blauer Durchsicht über.

Ein sehr haltbares, rein rotes Goldhydrosol stellte Zsigmondy dar aus siedend heißer, mit Kaliumbicarbonat schwach alkalisch gemachter Goldchloridlösung durch Zusatz von stark verdünntem Formaldehyd. Das verwendete Wasser muß frisch destilliert sein und die Konzentration darf nicht über 0,1 Proz. hinausgehen, sonst entstehen violette oder blaue Flüssigkeiten, die im auffallenden Licht trübe erscheinen und metallisches Gold absetzen. Nach der Dialyse kann bis zu 0,12 Proz. konzentriert werden, die Lösung



wird aber hierdurch unbeständiger. Alle Elektrolyte wirken koagulierend, Essigsäure färbt violettrot, dann tiefschwarz, worauf das Gold auszufallen beginnt; Quecksilber nimmt aus dem Goldhydrosol keine Spur Gold auf, Schimmelpilze werden rot bis schwarz gefärbt. Wie das kolloide Silber, so wandert auch das Goldhydrosol im elektrischen Gefälle an die Anode und wird dort ausgeflockt.

Unter dem Ultramikroskop kann man die Goldteilchen in solchen Medien als Beugungsscheibchen sichtbar machen und findet so, daß in  $1\text{ mm}^3$  Goldrubinglas mehrere Milliarden Goldteilchen vorhanden sind. Die kleinsten wahrnehmbaren Teilchen haben eine Masse von weniger als  $10^{-15}\text{ mg}$  und eine lineare Ausdehnung von  $5 \cdot 10^{-6}\text{ cm}$ . In einem hochroten Goldhydrosol beträgt die Teilchengröße  $2 \cdot 10^{-6}\text{ cm}$ .

Ein blaues Goldhydrosol erhielt Gutbier durch Reduktion einer 0,1proz. Goldchloridlösung, die mit verdünnter Sodalösung neutralisiert war, mittels einer 0,02proz. Hydrazinlösung.

Nach Brunck eignet sich auch Natriumhyposulfit, nach Vanino alkoholische Phosphorlösung sowie Terpentinöl zur Bereitung kolloider Goldlösungen.

Schöne kolloide Goldlösungen erhält man auch durch Berührung sehr verdünnter Goldchloridlösungen mit einer Wasserstofflampe, wobei das aus der Luft entstandene Nitrit reduzierend wirkt.

Die allgemeinst anwendbare Methode, um Metalle in kolloide Lösung überzuführen, besteht nach Bredig in der Zerstäubung dünner Drähte als Kathoden unter ganz schwach alkalisch gemachtem Leitungswasser durch Gleichstrom von 110 oder 220 Volt bei einer Stromstärke von 8 bis 10 Amp.

### Verbindungen des Goldes.

Das Gold besitzt als typisches Edelmetall sehr geringe chemische Affinität und verbindet sich direkt nur mit den Halogenen und dem Cyan zu Aurisalzen mit dreiwertigem und zu Aurosalsen mit einwertigem Metallatom.

Gold(3)-Chlorid, Goldchlorid, Aurichlorid,  $\text{AuCl}_3$ , entsteht aus fein verteiltem Gold und Chlorgas bei  $180^\circ$  als gelbbraune kristalline Masse, die in einer Chloratmosphäre bei  $288^\circ$  schmilzt und etwas flüchtig ist. Bei Rotglut tritt vollkommener Zerfall ein. In Wasser, Alkohol und Äther löst sich das Chlorid mit schön gelbroter Farbe, im ersteren Falle unter Bildung eines Hydrats  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , das sich wie eine Säure  $\text{AuCl}_3\text{O} \cdot \text{H}_2$  verhält und ein schwer lösliches gelbes Silbersalz,  $\text{AuCl}_3\text{O} \cdot \text{Ag}_2$ , liefert.

Goldchloridchlorwasserstoffsäure, Chlorogoldsäure,  $\text{AuCl}_4\text{H} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , entsteht aus dem vorausgehenden Salz durch Zugabe von Salzsäure, wobei die dunklere Farbe in reines Citronengelb übergeht, sowie stets beim Einengen der Lösung von Gold in Königswasser oder salzsäurehaltigem Chlorwasser. Die langen hellgelben Nadeln dieser Säure zerfließen an feuchter Luft und lösen sich auch in den meisten Alkoholen, Äthern und Ölen. Die wässrige Lösung färbt die Haut purpurrot, indem kolloides Gold gebildet wird. Oxalsäure, Ameisensäure, Kohlenoxyd, bei längerem Stehen, zumal im Lichte, auch Alkohol, sowie schweflige Säure, Hydroxylamin, Wasserstoffperoxyd scheiden metallisches Gold als lehmfarbenen Niederschlag aus, weil das Potential des Goldes um etwa 1,08 Volt edler ist als das des Wasserstoffs. Mit



den Alkalien und Erdalkalien wie auch mit den zahlreichen Ammoniakbasen der organischen Chemie entstehen öfters gut kristallisierende und für die präparative Trennung brauchbare Salze. Das Kaliumchloraurat oder Goldchloridchlorkalium,  $\text{AuCl}_4\text{K} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , und das Ammoniumsalz,  $\text{AuCl}_4\text{NH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , sind nicht nur in Wasser, sondern auch in Alkohol leicht löslich, was die Trennung von den in Alkohol unlöslichen Salzen der Platinchloridchlorwasserstoffsäure,  $\text{PtCl}_6\text{Me}_2$ , ermöglicht.

Gold(1)-Chlorid, Goldchlorür,  $\text{AuCl}$ , wird aus dem Goldchlorid durch Erhitzen auf  $185^\circ$  am besten in einem trockenen Kohlendioxidstrom erhalten als gelblichweißes Pulver, das unter Wasser schnell in Chlorid und Metall zerfällt nach:  $3\text{AuCl} = \text{AuCl}_3 + 2\text{Au}$ .

Alkalichloridlösungen spalten im selben Sinne; doch kann man Doppelsalze, wie  $\text{AuCl}_2\text{Na}$ , als farblose, in Wasser kaum lösliche Kristalle fassen.

Die Bromgoldverbindungen entsprechen im wesentlichen den Chloriden; dagegen ist ein Goldjodid bei gewöhnlicher Temperatur nicht existenzfähig, und man erhält statt dessen immer das citronengelbe Jodür  $\text{AuJ}$ , das in Wasser noch schwerer löslich und wohl deshalb auch beständiger ist als das Chlorür und Bromür. Durch Doppelsalzbildung wird die Beständigkeit des Jodids erhöht, und man kann Jodosalze, wie  $\text{AuJ}_4\text{Na}$ , in schwarzen glänzenden Kristallen erhalten.

Mit Cyan bildet das Gold zahlreiche Doppelsalze, die sich von einer Auricyanwasserstoffsäure,  $\text{Au}(\text{CN})_4\text{H}$ , und von der besonders beständigen Aurocyanwasserstoffsäure,  $\text{Au}(\text{CN})_2\text{H}$ , ableiten. Besondere Bedeutung hat, wie oben schon erwähnt worden ist, das Kaliumaurocyanid,  $\text{Au}(\text{CN})_2\text{K}$ , das beim Auflösen von fein verteiltem Gold in Cyankaliumlösung an der Luft und als Anodenprodukt aus Gold in gelösten Cyaniden entsteht. Aus der wässrigen Lösung kristallisiert das Salz wasserfrei in farblosen, rhombischen Oktaedern, die sich in kaltem Wasser zu etwa 14 Proz. auflösen.

Goldhydroxyd, Goldsäure,  $\text{AuO} \cdot \text{OH}$  (nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd), wird aus Goldchloridlösung durch Soda in der Hitze gefällt, desgleichen mit Magnesiumcarbonat (Magnesia alba) oder am reinsten in der Weise dargestellt, daß man die Goldchloridlösung mit Kalilauge übersättigt und dann Chlorbaryum zugibt. Es fällt so das Baryumsalz,  $(\text{AuO}_2)_2\text{Ba}$ , aus, das mit verdünnter Salpetersäure zerlegt wird.

Das Goldhydroxyd ist ockerbraun gefärbt, ähnlich wie Eisenhydroxyd, löst sich in starken Alkalien zu Auraten, auch in Salpetersäure sowie insbesondere in Salzsäure. Alkalichloridlösungen bilden beim Kochen lösliche Verbindungen, die sich wahrscheinlich von einer Monochlorsäure,  $\text{AuO}(\text{OH})\text{ClH}$ , ableiten.

Das Kaliumsalz,  $\text{AuO}_2\text{K} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , kristallisiert aus der Lösung in Kalilauge beim Eindunsten im Vakuum in blaßgelben Nadeln. Auch das Baryumsalz,  $(\text{AuO}_2)_2\text{Ba} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , wurde kristallisiert erhalten.

Auf der Bildung von Kalium- oder Natriumaurat beruht der äußerst energische Angriff, den metallisches Gold durch brennendes Natrium oder Kalium erleidet, indem aus diesen zunächst die Peroxyde  $\text{Na}_2\text{O}_2$  bzw.  $\text{K}_2\text{O}_4$  entstehen. Schmelzende Ätzalkalien greifen dagegen Gold nicht an.

Goldhydroxydul,  $\text{AuOH}$ , fällt aus der mit schwefliger Säure bis zum Aurokaliumbromid,  $\text{AuBr}_2\text{K}$ , reduzierten Lösung von Kaliumauribromid durch verdünnte Kalilauge als dunkelvioletter Niederschlag, der in kaltem Wasser mit indigoblauer Farbe in kolloide Lösung geht. Bei  $200^\circ$  entsteht das Oxydul  $\text{Au}_2\text{O}$ , bei  $250^\circ$  erfolgt schneller Zerfall in Gold und Sauerstoff.



Golddichlorid,  $(\text{AuCl}_2)_2$ , aus trockenem Chlorgas und Goldpulver unter lebhafter Wärmeentwicklung als dunkelroter Körper erhalten, sowie das analoge Bromid, das dunkelolivegrüne Oxyd  $(\text{AuO})_2$  und das feurig scharlachrote Sulfat  $(\text{AuSO}_4)_2$ , leiten sich nicht von zweiwertigem Gold ab, sondern sind Doppelverbindungen von Auro- mit Aurisalzen, womit auch die auffallende Färbung übereinstimmt nach dem Satz, daß ein im selben Molekül in mehreren Oxydationsstufen auftretendes Element farberzeugend wirkt.

Schwefelwasserstoff wirkt auf Goldchloridlösungen reduzierend und fällt metallisches Gold neben freiem Schwefel aus. Dagegen kennt man Auro-sulfosalze, wie  $\text{AuSNa}$ , die in Lösung orangefarbig sind, an der Luft aber bald Gold abscheiden und mit Säuren das Sulfür  $\text{Au}_2\text{S}$  liefern.

Mit Ammoniak verbindet sich Goldoxyd zu explosiven, unter dem Namen Knallgold bekannten Niederschlägen.

Zunächst fällt aus Goldchloridlösung mit überschüssigem Ammoniak ein Gemenge von Sesquiamminaurioxyd,  $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ , und Diamidoimidodiaurichlorid,  $\text{ClNH}_2\text{Au} \cdot \text{NH} \cdot \text{AuNH}_2\text{Cl}$ . Ist viel Salmiak zugegen, so fällt nur das Diamidogoldchlorid,  $(\text{NH}_2)_2\text{AuCl}$ . Längere Behandlung mit Ammoniakwasser führt schließlich zu dem einheitlichen Aminohydroxyd,  $2\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{NH}_3$ , das beim Trocknen in das Aminooxyd,  $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ , übergeht (E. Weitz).

In Gegenwart von Ammonnitrat bildet sich das farblose Tetramminaurinitrat,  $\text{Au}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_3$ , dem eine große Reihe ähnlicher Salze mit anderen Säuren entspricht.

Aus Goldchlorür und Ammoniakwasser scheidet sich das farblose kristalline Ammin,  $\text{AuNH}_2\text{Cl}$ , ab, das durch Alkalien in einen weißen explosiven Niederschlag übergeht.

#### IV. Gruppe:

### Schwermetalle der Kohlenstoffgruppe.

Nach der Größe der Atomgewichte gehören auf Grund des periodischen Systems hierher Zinn und Blei. Beide sind in ihren höchsten Oxydationsstufen vierwertig, bilden aber außerdem auch sehr charakteristische Verbindungen mit zweiwertigem Metallatom. Am nächsten schließen sich beide an das Germanium an. Das Zinn zeigt zudem in seinen Fluorosalzen Beziehungen zu dem Silicium.

Wegen der äußeren Ähnlichkeit mit dem Blei und der mehrfachen analytischen Übereinstimmung mit diesem Metall kann hier angeschlossen werden das Wismut, obwohl es nach Atomgewicht und Wertigkeit als das Homologe der schon im ersten Teil besprochenen Elemente Arsen und Antimon zu gelten hat.

#### Zinn, Sn,

von stannum, Atomgewicht 118,7 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 2 und 4.

Schmelzpunkt  $231,5^\circ$ , Siedepunkt sehr hoch, noch unbestimmt; spezifisches Gewicht für das weiße tetragonale Zinn 7,286 bei  $15^\circ$ , für das rhombische Zinn 6,56 bei  $16^\circ$ , für das graue Zinn 5,8 bei  $15^\circ$ , für geschmolzenes und erstarrtes Zinn 7,301 bei  $0^\circ$ , spezifische Wärme des tetragonalen Metalles bei  $+18^\circ$  0,0535.

**Vorkommen.** Das wichtigste Mineral, der tetragonal kristallisierte Zinnstein (Kassiterit),  $\text{SnO}_2$ , findet sich auf Zinnerzgängen der



ältesten kristallinen Gesteine neben Quarz, Flußspat und Molybdänglanz, gelangt durch Zertrümmerung in die herabgespülten Gesteinsmassen und wird dort als Seifenzinnstein gewonnen, namentlich in Sachsen, Böhmen, Cornwall, Bolivia, Banka, Malakka, Australien, Mexiko und Alaska. Die alten Ägypter bezogen dieses Material für ihre Bronzen aus dem nördlichen Persien, die Phönizier holten sich das Zinn aus England.

Viel seltener findet sich in Cornwall der Zinnkies, Stannin,  $\text{SnS}_4 \text{Cu}_2 \text{Fe}$ .

### Gewinnung.

Der Zinnstein läßt sich leicht mit Kohle zu Metall reduzieren und dieses sich durch Umschmelzen reinigen. Bankazinn ist so rein, daß es direkt verkaufsfähig abgegeben wird; aus anderen Vorkommen wird das Zinn durch Ausschmelzen auf schräger Unterlage (Saigern) und dann durch Umrühren (Polen) mit frischem, grünem Holz gereinigt, wobei auf dem verkohlenden Holz sich ein Überzug bildet von Kupfer und eisenhaltigem Zinn.

Das in Blöcken gegossene Metall ist kristallin und läßt beim Biegen infolge der Reibung der Kristallflächen ein knirschendes Geräusch, das Zinnigeschrei, vernehmen.

Aus dem Schmelzfluß erstarrtes Zinn bildet bei gewöhnlicher Temperatur beständige tetragonale Kristalle; desgleichen bei der Elektrolyse von Zinnchlorürlösungen und bei der Abscheidung des Metalles durch Zink als Zinnbaum. Oberhalb  $161^\circ$  ist das rhombisch kristallisierte Zinn stabil, das man erhält, wenn man das fast bis zum Schmelzpunkt erhitzte Metall aus großer Höhe auf Steinplatten fallen läßt, wodurch spröde zerklüftete Stücke entstehen. Bei  $200^\circ$  ist das Zinn so spröde, daß es gepulvert werden kann. Das von  $+18^\circ$  bis  $161^\circ$  stabile tetragonale Zinn ist glänzend silberweiß, nur wenig härter als Blei, weicher als Gold und so dehnbar, daß es sich durch Auswalzen und nachfolgendes Ausschlagen mit Hämmern zu dem papierdünnen Stanniol ausbreiten läßt. Die Festigkeit ist gering, und ein Draht von 2 mm Dicke verträgt kaum 20 kg Belastung.

Neben den beiden metallischen Formen bildet das Zinn auch eine nicht metallische, graue, pulverige Modifikation von geringerem spezifischen Gewicht (s. oben). Wie O. L. Erdmann 1851 an alten Orgelpfeifen aus der Schloßkirche von Zeitz zuerst beobachtete, bedecken sich Zinngegenstände bei sehr langem Aufbewahren ohne sichtbaren äußeren Anlaß stellenweise oder auch ganz mit grauen, warzenförmigen Aufblähungen, aus denen ein graues Pulver herausquillt. Diese als „Museumskrankheit“ in der Folge oft beobachtete Erscheinung läßt sich beliebig hervorrufen, wenn man weißes metallisches Zinn mit der grauen Form „impft“, z. B. reines Bankazinn ritzt und in den Ritz graues Zinn einstreicht, dann mit alkoholischer Pinksalzlösung befeuchtet und bei  $+5^\circ$  16 Tage lang verweilen läßt. Es zeigen sich dann, von der Impfstelle ausgehend, die grauen beulenförmigen Wucherungen. Sehr anschaulich nennt man diese Zinnkrankheit die „Zinnpest“. Wie genaue Untersuchungen von Cohen lehrten, ist das graue Zinn unterhalb  $+18^\circ$  die stabile Form und demgemäß verfällt das weiße metallische Zinn dieser Umwandlung allenthalben da, wo die mittlere Jahrestemperatur unter dieser Grenze liegt. Bei  $-15^\circ$  ist die Umwandlungsgeschwindigkeit schon beträchtlich, bei  $-48^\circ$  scheint sie am größten zu sein.



**Verwendung.** Bekannt ist die Verwendung von Zinn zu Geschirren, die vor der Einführung des Porzellans in Mitteldeutschland allgemein war. Gegenwärtig dient hierzu in beschränkterem Maße für Löffel, Messer- und Gabelgriffe das Britanniametall aus 8 Tln. Zinn, 1 Tl. Antimon neben etwas Kupfer und Zink. Deckel an Bierkrügen fertigt man aus Zinn mit höchstens 5 Proz. Blei; als Weichlot verwendet man die bei 220° schmelzende Legierung aus gleichen Teilen Zinn und Blei. Das Eutektikum mit 68 Proz. Zinn schmilzt bei 180°. Die zinnhaltigen Bronzen sind schon beim Kupfer erwähnt worden.

In steigendem Maße wird Zinn verbraucht zur Herstellung von Weißblech, indem weiches Eisenblech nach Abscheuern mit Salzsäure in geschmolzenes Zinn getaucht wird, so daß auf dem Eisen ein lückenloser Überzug von glänzend weißem Zinn entsteht. Da dieses um 0,27 Volt edler ist als Eisen, schützt es dieses gegen Rostbildung, aber nur so lange, als keine Verletzung der Oberfläche eintritt. Ritzt man Weißblech mit einem Nagel und setzt es dann feuchter Luft aus, so tritt an der beschädigten Stelle eine im Vergleich zu reinem Eisen beschleunigte Rostbildung auf, weil dann Zinn und Eisen unter der feuchten Oberflächenschicht sich wie die beiden Pole eines kurzgeschlossenen galvanischen Elements gegenüberstehen. Überstreicht man Weißblech mit verdünntem Königswasser, so treten infolge der kristallinen Struktur des Zinns eisblumenartige Gebilde hervor (*Moirée métallique*).

Die in rascher Zunahme begriffene Konservenindustrie hat die Nachfrage nach Weißblech und damit nach Zinn in den letzten Jahren sehr gesteigert, so daß vor dem Kriege 1 kg Zinn 3 *M* kostete, das ist rund doppelt so viel als 1890. Die Wiedergewinnung von Zinn aus Weißblechabfällen hat deshalb große wirtschaftliche Bedeutung erlangt; sie wird neuerdings durch Lösen des Zinns im flüssigen Chlor als Tetrachlorid durchgeführt.

Die Welterzeugung an Zinn wird für 1913 zu 120356 t angegeben, wovon die malayische Halbinsel 62000 t, Bolivia 23000 t, Banka und Billiton 17000 t und Deutschland, teilweise aus ausländischen Erzen, 13000 t lieferte.

**Chemisches Verhalten.** Bei gewöhnlicher Temperatur wird Zinn in Berührung mit Wasser und Luft nicht angegriffen; bei längerem Erhitzen bedeckt sich aber das geschmolzene Metall allmählich mit einer grauen Schicht von Zinnoxid (Zinnasche). Bei Weißglut verbrennt das Zinn an der Luft mit heller, weißer Flamme. Verdünnte Schwefelsäure löst beim Kochen unter Wasserstoffentwicklung langsam auf zu Stannosulfat. Dasselbe Produkt liefert heiße konzentrierte Schwefelsäure neben Schwefeldioxyd. Wasserfreie Salpetersäure greift nicht an, wasserhaltige sehr energisch, wobei das Zinn in weiße Metazinnsäure übergeht. Salzsäure löst unter Wasserstoffentwicklung zu Zinnchlorür. Alkalien lösen in der Wärme gleichfalls unter Wasserstoffentwicklung zu Stannaten.



## Verbindungen.

Das Zinn tritt in den Stannoverbindungen zweiwertig, in den Stanniverbindungen vierwertig auf. Letztere Form ist die beständigere, weshalb Stannosalze reduzierend wirken.

Zinn(2)-Oxyd, Zinnoxidul, Stannooxyd,  $\text{SnO}$ , entsteht als blauschwarzes oder schieferfarbenes Pulver beim Erwärmen von Zinnchlorür mit Soda oder Cyankalium. Es verglimmt beim Erwärmen an der Luft zu Zinndioxyd.

Zinnhydroxydul, Stannohydroxyd,  $2\text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , fällt aus der Chlorürlösung mit Soda als weißer Niederschlag, der sich in Alkalilaugen zu Stanniten, wie z. B.  $\text{SnO}_2\text{NaH}$ , auflöst, die sehr stark reduzierend wirken, z. B. Wismuthhydroxyd oder Kupferhydroxyd zum Metall reduzieren. Diese Stannitlösungen zerfallen beim Erwärmen in fein verteiltes und darum dunkles metallisches Zinn und Stannat. Da dieses in verdünnter Lösung mit der Zeit sich polymerisiert, wird der anfangs herrschende Gleichgewichtszustand immer weiter nach der Seite des Zerfalls verschoben.

Zinn(2)-Chlorid, Zinnchlorür, Stannochlorid,  $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , auch Zinnsalz genannt, kristallisiert aus der Lösung von Zinn in warmer starker Salzsäure als farblose, monokline Tafeln oder Säulen, die sich in  $\frac{1}{3}$  ihres Gewichts Wasser, auch in Alkohol leicht lösen und an der Luft unter Oxydation sich trüben. Zinnchlorür ist ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel, es fällt z. B. Silber, Quecksilber, Gold (s. Goldpurpur) aus ihren Salzen, reduziert in salzsaurer Lösung schweflige Säure zu Schwefelwasserstoff, der das hierbei gebildete Zinnchlorid als gelbes Zinnsulfid fällt; Stickoxyd wird zu Hydroxylamin reduziert. Besonders in der organischen Chemie wird Zinnchlorür vielfach verwendet, um Nitrokörper in Amine oder Diazoniumsalze in Hydrazine überzuführen, oder um weiße Muster auf gefärbten Stoffen zu erzeugen (Ätzdruck).

Beim Entwässern dieses Hydrats oder einfacher beim Erhitzen von Zinn in trockenem Chlorwasserstoffgas entsteht das wasserfreie Chlorür  $\text{SnCl}_2$  als weiße, kristalline Masse vom Schmelzp.  $250^\circ$  und dem Siedep.  $606^\circ$ , deren Dampfdichte den einfachen Molekülen  $\text{SnCl}_2$  entspricht.

Stannosulfat,  $\text{SnSO}_4$ , kristallisiert aus der Lösung von Zinn in einem Gemisch aus 1 Vol.  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , 2 Vol.  $\text{NO}_3\text{H}$  (1,3) und 3 Vol. Wasser als weiße Nadeln, die sich bei  $19^\circ$  zu 18,8 g auf 100 g Wasser lösen.

Stannonitrat,  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ , wurde bei  $-20^\circ$  als weiße Blättchen erhalten. Die Lösung von Zinn in verdünnter Salpetersäure führt zu einem Gemisch von Stanni- und Stannonitrat, welch letzteres reduzierend wirkt und z. B. Mercuronitratlösung in kolloides Quecksilber überführt.

Stannoacetat, aus Zinn und fast wasserfreier Essigsäure bei langem Kochen erhalten, erinnert an das Beryllumacetat, insofern als es gleich diesem fast unzersetzt (gegen  $240^\circ$ ) siedet.

Stannosulfid,  $\text{SnS}$ , fällt als dunkelbrauner, in farblosem Schwefelammon nicht löslicher Niederschlag aus Stannosalzlösungen durch Schwefel-



wasserstoff und entsteht auch beim Zusammenschmelzen von Zinn und Schwefel als metallisch glänzende, dunkle, wie Graphit abfärbende Masse vom Schmelzp. 950 bis 1000°.

Zinn(4)-Oxyd, Zinndioxyd, Stannioxyd,  $\text{SnO}_2$ , kommt als tetragonal kristallisierter Zinnstein in der Natur vor. Aus dem Metall entsteht beim Glühen an der Luft dieses Oxyd als weißes, kaum schmelzbares Pulver, das durch Glühen im Chlorwasserstoffgas in tetragonale Kristalle übergeht und beim Schmelzen mit Phosphorsalz dem Anatas (s. bei  $\text{TiO}_2$ ) ähnliche Formen annimmt. Zinndioxyd trübt Glasflüsse milchigweiß und erhöht ihre Beständigkeit gegen Temperaturwechsel und chemische Agenzien. Es dient deswegen zur Herstellung von Milchglas und Email. Als Säureanhydrid bildet es beim Schmelzen mit Alkalien Stannate. Von diesen wird das Natriumstannat,  $\text{Sn(OH)}_6\text{Na}_2$ , durch Glühen von Zinn mit Soda und Natronsalpeter und Kristallisieren aus Wasser dargestellt und als lösliches „Präpariersalz“ in der Färberei verwendet. Analog zusammengesetzt ist das gut kristallisierende Kaliumstannat,  $\text{Sn(OH)}_6\text{K}_2$ .

Zinnsäure,  $\text{Sn(OH)}_6\text{H}_2$  (nach Pressen auf 300 Atm.) oder  $\text{Sn(OH)}_4$  (im lufttrockenen Zustande), fällt aus den Lösungen der Stannate durch verdünnte Mineralsäuren oder aus Stannisalzlösungen durch Alkalien als weißer voluminöser Niederschlag, der sich in verdünnter Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure, desgleichen in Alkalien wieder auflöst. Nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder schneller beim Erhitzen polymerisiert sich die Zinnsäure unter Wasseraustritt zur Metazinnsäure,  $(\text{SnO}_3\text{H}_2)_5$ , die man am einfachsten darstellt durch Abdampfen von Zinn mit verdünnter Schwefelsäure, wobei zunächst ein Nitrat  $\text{Sn}_5\text{O}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2$  entsteht, das bei gründlichem Auswaschen infolge von Hydrolyse alle Salpetersäure abgibt.

Die Metazinnsäure ist ein amorphes, weißes Pulver, unlöslich in Wasser, Ammoniak, verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure. Salzsäure verbindet sich damit zu dem in überschüssiger Salzsäure unlöslichen, in Wasser kolloidal opalisierend löslichen „Metazinnchlorid“. Auch die Alkalisalze sind kolloider Natur. Durch Kochen oder Schmelzen mit Alkalien, Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure oder starker Salzsäure entstehen wieder die einfach molekularen Stanniverbindungen.

Wichtig ist die Fähigkeit der Metazinnsäure, Phosphorsäure in Form von Adsorptionsverbindungen festzuhalten, worauf die Fällung und Trennung der Phosphorsäure mittels Zinn und mäßig konzentrierter Salpetersäure in der analytischen Chemie beruht.

Zinn(4)-Chlorid, Zinntetrachlorid, Stannichlorid,  $\text{SnCl}_4$ , früher Spiritus fumans Libavii genannt, wird durch Verbrennen von Zinn im Chlorstrom erhalten als farblose Flüssigkeit vom Gefrierp. — 33°, Siedep. 114° und dem spez. Gew. 2,28 bei 0°, die an feuchter Luft raucht und qualmt, indem sich verschiedene Hydrate bilden, unter denen das Pentahydrat,  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , den Hauptbestandteil des Zinn-solution, Zinnkomposition, Physik, Rosiersalz genannten Präparats bildet, das die Färber zum Avivieren, Beizen und insbesondere zum Beschweren der Seide brauchen.



Jedenfalls findet in wässriger Lösung von Zinnchlorid eine weitgehende Hydrolyse statt, doch wird diese beschränkt durch Bildung der komplexen Säure  $\text{SnCl}_6\text{H}_2$ , deren Ammoniumsalz,  $\text{SnCl}_6(\text{NH}_4)_2$ , gleichfalls in der Färberei zum Beizen dient unter dem Namen Pinksalz. Auch mit Alkoholen und mit Äthern verbindet sich das Zinnchlorid, und es dient in der organischen Chemie mehrfach als kondensierendes Mittel.

Die Verwendung von Zinnchloridpräparaten und von Präpariersalz beruht darauf, daß sich Zinnsäure auf organischen Fasern als gleichmäßiger, fester Überzug niederschlagen läßt, der mit sauren Farbstoffen schön gefärbte, beständige Lacke bildet.

Mit Brom verbindet sich das Zinn zum Bromid,  $\text{SnBr}_4$ , vom Schmelzp.  $+30^\circ$  und dem Siedep.  $201^\circ$ , das dem Chlorid im Verhalten sehr nahesteht.

Stannifluorid,  $\text{SnF}_4$ , wurde von Ruff und Plato aus dem Chlorid und wasserfreier Flußsäure kristallisiert erhalten; es verbindet sich mit Wasser unter Zischen und bildet sehr charakteristische komplexe Salze, wie  $\text{SnF}_6\text{K}_2$ , die den Fluorosilikaten entsprechen.

Stannisulfid,  $\text{SnS}_2$ , fällt als amorpher wasserhaltiger Niederschlag aus Stannisalzlösungen durch Schwefelwasserstoff aus und verbindet sich mit Schwefelalkalien zu löslichen Salzen einer Sulfozinnsäure,  $\text{SnS}_3\text{H}_2$ . In schön goldfarbenen, hexagonalen feinen Schuppen von graphitartiger Schmiegsamkeit wird dieses Sulfid dargestellt durch langsames Erhitzen von 12 Tln. Zinn, 6 Tln. Quecksilber, 7 Tln. Schwefel und 6 Tln. Salmiak in einem Kolben, bis keine weißen Dämpfe mehr entweichen. Es dient als Musivgold (von Aurum mosaicum) für Malereizwecke, insbesondere zum Bronzieren in tiefgelben Tönen.

**Blei**, Zeichen **Pb**, von plumbum, Atomgewicht 207,2

(Sauerstoff = 16), Wertigkeit 2 und 4.

Schmelzpunkt  $327^\circ$ , Siedepunkt im Vakuum des grünen Kathodenlichtes bei  $1140$  bis  $1173^\circ$ , spezifisches Gewicht 11,85 bis 11,37 bei  $20^\circ$ , spezifische Wärme bei gewöhnlicher Temperatur 0,03.

**Vorkommen.** Abgesehen von selteneren Mineralien, wie Jordanit (Bleisulfoarsenit), Bournonit (Kupferbleisulfoantimonit), Jamesonit (Bleisulfoantimonit), Bleivitriol oder Anglesit,  $\text{PbSO}_4$ , Weißbleierz oder Cerussit,  $\text{PbCO}_3$ , Rotbleierz,  $\text{PbCrO}_4$ , Gelbbleierz,  $\text{PbMoO}_4$ , Scheelbleierz,  $\text{PbWO}_4$ , kommt als Hauptmaterial in Betracht der Bleiglanz oder Galenit,  $\text{PbS}$ . Dieser bildet blaugraue, metallisch glänzende, reguläre, meist würfelförmige Kristalle und findet sich sowohl in Gängen im Schiefer wie in Nestern und Lagern im Sedimentärgestein, wie Kalkstein, Sandstein, Dolomit. Er führt 0,01 bis 0,1 Proz. Silber, was für die Silbergewinnung von großer Bedeutung ist.

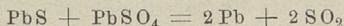
Bleiglanz wird gewonnen in Oberschlesien besonders bei Tarnowitz, im sächsischen Erzgebirge, im Harz bei Klaustal und Goslar, in der Rheinprovinz bei Stolberg, in Westfalen (Siegerland) sowie sonst fast



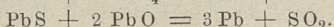
in allen europäischen Staaten. Auch Nordamerika, Mexiko, Brasilien, Tunis, Algier, Vorderindien, Neusüdwaies, Queensland besitzen reiche Bleiglanzlager.

### Gewinnung.

Bleiglanz wird entweder mit Eisen geschmolzen, wobei neben Schwefel-eisen das Metall entsteht (Niederschlagsarbeit):  $\text{PbS} + \text{Fe} = \text{FeS} + \text{Pb}$ , oder durch Rösten in ein Gemisch von Oxyd und Sulfid verwandelt, das sich dann in der Reaktionsperiode umsetzt nach den Gleichungen:



und



Die aus dem Treibprozeß (s. bei Silber) stammende Bleiglätte wird durch Glühen mit Kohle reduziert:  $2 \text{PbO} + \text{C} = 2 \text{Pb} + \text{CO}_2$ . Auf diesem Wege werden weitaus die größten Mengen Blei gewonnen.

Das Rohblei oder Werkblei wird von Arsen, Antimon und Zinn durch oxydierendes Schmelzen in einem Flammenofen befreit, wobei sich Blei-arseniat, -stannat und -antimoniat auf der Oberfläche bilden und abgezogen werden. Kupfer, Nickel, Kobalt und Schwefel bilden eine strengflüssige Bleilegierung, die durch Aussaigern (Ablaufenlassen auf schräger Unterlage) vom leichter flüssigen, reinen Blei getrennt wird.

Die Trennungen vom Silber nach den Prozessen von Parkes und Pattinson sind schon beim Silber besprochen worden.

Ganz rein und frei vom Wismut gewinnt man Blei für Bleifarben durch elektrolytische Raffination unter Verwendung von Bleisilikofluorid als Elektrolyten. Im kleineren Maßstabe läßt sich ganz reines Blei darstellen durch Schmelzen von Bleiweiß (Bleicarbonat) mit dem halben Gewichte Cyankalium.

Die Weltproduktion an Blei betrug 1912 1 189 100 t, daran beteiligten sich die Vereinigten Staaten mit 386 700 t, Spanien mit 187 000 t, Deutschland mit 165 000 t, Mexiko mit 120 000 t, Australien mit 107 400 t.

**Eigenschaften.** Das Blei zeigt nur auf frischen Schnittflächen einen graubläulichweißen Metallglanz, der an der Luft infolge von Oxydation bald verschwindet. Es ist weich wie Gips, läßt sich mit dem Messer leicht schneiden und gibt auf Papier einen grauen Strich. Die Duktilität ist so groß, daß man sehr dünne Blätter ausschlagen oder auswalzen und dünne Drähte ziehen kann, die aber nur geringe Festigkeit zeigen und schon bei 9 kg Belastung für 2 mm Dicke reißen. Bei gewöhnlicher Temperatur läßt sich Blei unter einem Druck von 7,5 t pro Quadratcentimeter zum Fließen bringen, was die sehr bequeme Verarbeitung zu Bleiröhren ermöglicht. Da Bleigeräte niemals zersplittern können, sondern nur ausgebaucht werden, lassen sich explosive Stoffe in solchen Geräten verhältnismäßig gefahrlos handhaben, wovon man auch zur Messung der Brisanz im Bleiblock von Trauzl Gebrauch macht (s. unter Sprengstoffen).

Scheidet man Blei aus Nitrat- oder Acetatlösung elektrolytisch bzw. durch Zink ab, so bilden sich lange Nadeln (Bleibaum) aus gestreckten Oktaedern oder schwammartige Anhäufungen (Bleischwamm).

Beim Schmelzen unter Luftzutritt oxydiert sich das Blei zu Bleioxyd,  $\text{PbO}$ , Bleiglätte.



Kohlensäure oder organische Säuren bilden bei Luftzutritt Bleisalze, was für die Verwendung des Metalles zu Geräten und Wasserleitungsröhren wichtig ist. Enthält das Trinkwasser freie Kohlensäure, so löst es Bleicarbonat als Bicarbonat auf; sind aber, was meistens zutrifft, nur Bicarbonate der Erdalkalien sowie deren Sulfate zugegen, so entsteht auf der Oberfläche des Metalles eine festhaftende unlösliche Schicht von Sulfaten und Carbonaten, die den Eintritt löslicher Bleiverbindungen in das Wasser verhindern. Reines, destilliertes Wasser löst in Gegenwart von Luft Blei als Bleihydroxyd auf, wird aber vom Blei allein nicht zersetzt, da das Potential dieses Metalles nur um 0,12 Volt unedler ist als das des Wasserstoffs. Salzsäure führt schwammförmiges Blei unter Wasserstoffentwicklung in Chlorblei über.

#### Giftwirkungen.

Blei als solches, wie alle seine Verbindungen, auch die in Wasser unlöslichen, wird vom Organismus aufgenommen und erzeugt schwere chronische Vergiftungen, die, je nach den befallenen Organen, sich in Darmkrämpfen, Bleikolik oder in lokalen Lähmungen äußern. Letztere machen sich bei Arbeitern geltend, die lange Zeit mit Bleiröhren, Bleilettern u. dgl. zu tun haben, sowie bei Anstreichern, die bleihaltige Ölfarben dauernd verwenden. Besonders in dieser Form dringt das Gift allmählich durch die Haut zu den Muskeln und motorischen Nerven. Mehr als 10 Proz. aller Vergiftungen sind dem Blei zuzuschreiben.

Die alten Giftmischer kannten die schleichende Wirkung der Bleiverbindungen wohl und benutzten sie, um ihre Opfer unter wenig auffälligen Symptomen zu beseitigen. Die „Erbschaftspulver“ enthielten Bleiweiß sowie auch das essigsäure Blei, den Bleizucker, der wegen seines süßen Geschmacks in Speisen und Getränken leicht unterzubringen war.

**Verwendung.** Außer zu Bleiröhren und Blech als Bedachungsmaterial dient Blei in der chemischen Industrie wegen seiner Beständigkeit gegen Schwefelsäure zu Pfannen, Hähnen, Bottichen und insbesondere zur Auskleidung der Bleikammern. Das hohe spezifische Gewicht und die bequeme Formbarkeit bedingen die Verwendung für die Herstellung von Geschossen. Flintenschrot wird unter Zusatz von 0,3 Proz. Arsen dargestellt, indem man das geschmolzene Metall durch Siebe treibt und die Tropfen aus großer Höhe in Wasser herabfallen läßt, so daß sie während des Falles erstarren und Kugelform annehmen können.

Das Letternmetall ist eine Legierung von Blei mit 10 bis 20 Proz. Antimon und wechselnden Mengen Zinn. Durch den Antimonzusatz wird die Härte gesteigert (deshalb auch Hartblei genannt) und die Gießbarkeit günstig beeinflußt (s. bei Antimon).

Die zum Löten dienenden Mischungen bestehen aus Blei und Zinn.

Große Mengen reines Blei dienen zur Anfertigung der Akkumulatorenplatten (s. bei Bleidioxyd).



## Kolloides Blei.

Stellt man die Spitze eines dünnen Bleidrahtes in 1- bis 2proz. Natronlauge als Kathode der 220-Volt-Leitung einem größeren Bleiblech als Anode gegenüber, so bewirkt die konzentriert austretende negative Elektrizität die Zerstäubung des Metalles zu dunklen Wolken, die sich im Elektrolyten als grauschwarzes kolloides Blei verteilen.

### Blei(2)-Reihe, Verbindungen mit zweiwertigem Blei.

Blei(2)-Oxyd, Bleioxyd, Bleiglätte, Massicot,  $\text{PbO}$ , vom Schmelzp.  $906^\circ$  (Doeltz) oder  $879^\circ$  (Schenck) entsteht in großen Mengen bei dem Treibprozeß durch Oxydation von Blei an der Luft im Flammenofen als geschmolzene Masse, die beim Erkalten blättrig kristallin erstarrt und sich durch lebhaften Glanz sowie durch ein hohes spezifisches Gewicht von 9,3 bis 9,5 auszeichnet. Unter besonderen Bedingungen kann man eine rote und eine gelbe Form darstellen, letztere z. B. durch Kochen von Bleihydroxyd mit 10proz. Natronlauge, erstere durch längere Einwirkung von heißer konzentrierter Lauge.

Ganz reines Bleioxyd gewinnt man durch Glühen von Bleiweiß (Bleicarbonat) im Platintiegel. Porzellan wird vom schmelzenden Bleioxyd unter Bildung von leicht schmelzbaren Bleisilikaten zerstört. Auf der Bildung bleihaltiger Gläser beruht die Verwendung von Bleioxyd in der Ton- und Glasindustrie (s. dort).

In Wasser löst sich das Bleioxyd nicht merklich auf, wohl aber selbst in stark verdünnten Sauerstoffsäuren, wie Salpetersäure oder Essigsäure.

Als Gemisch von Bleioxyd mit feinst verteiltem Metall ist das sogenannte Bleisuboxyd,  $\text{Pb}_2\text{O}$ , zu betrachten, das beim Oxydieren des Metalles unterhalb seines Schmelzpunktes, wie auch durch Erhitzen von Bleioxalat auf  $300^\circ$  unter Luftabschluß als grauschwarzes, feines Pulver entsteht, das an der Luft beim Erwärmen zu Bleioxyd verglimmt.

Bleihydroxyd existiert in mehreren Hydraten, z. B.  $2\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , aus Bleiacetatlösung durch Kalilauge in stark lichtbrechenden, glänzenden, quadratischen Kristallen fällbar, und  $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , aus metallischem Blei durch Oxydation in feuchter, kohlensäurefreier Luft oder aus basischem Bleiacetat mit wässerigem Ammoniak erhältlich, in farblosen, glänzenden Oktaedern. Beide Formen verlieren das Wasser schon bei  $130^\circ$ , sind in Wasser etwas löslich mit deutlich alkalischer Reaktion, ziehen an der Luft Kohlensäure an, lösen sich in Säuren und in Laugen, wie Kali- bzw. Natronlauge oder Kalkwasser. Die alkalischen Lösungen enthalten Plumbite,  $\text{PbO}_2\text{HMe}^+$ , in denen das Bleihydroxyd,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , als ganz schwache Säure (noch schwächer als Phenol) wirkt. Alkalische Zinnoxidullösungen fällen hieraus metallisches Blei. Alkaliplumbite finden als Beizen für Baumwolle Verwendung, Calciumplumbitlösung färbt Haare, Wolle, Nägel dunkel infolge der Bildung von Schwefelblei.

Schwefelblei,  $\text{PbS}$ , als Bleiglanz in regulären Kristallen natürlich vorkommend (s. eingangs), entsteht beim Zusammenschmelzen von



Blei mit Schwefel oder durch Fällen gelöster Bleisalze mit Schwefelwasserstoff als braunschwarzes bis glänzend schwarzes Pulver. Auf der Bildung von Schwefelblei beruht das Dunkeln von bleihaltigen Farben in Gemälden und Ölanstrichen. Kristallisiertes Schwefelblei hat das spez. Gew. 7,48, schmilzt bei  $1120^{\circ}$ , sublimiert im Vakuum schon oberhalb  $600^{\circ}$  merklich, in einer Stickstoffatmosphäre bei  $860^{\circ}$  (Doeltz). Wegen dieser auffallenden Flüchtigkeit bilden sich in Bleischächtföfen bedeutende Ansammlungen von sublimiertem Bleiglanz.

Beim Erhitzen an der Luft entsteht ein Gemisch von Sulfat und Oxyd, die sich mit unverändertem Schwefelblei zu metallischem Blei umsetzen (s. unter Darstellung von Blei). Salpetersäure oxydiert leicht zum Sulfat im Unterschied vom Schwefelquecksilber; Salzsäure von 10 Proz. Gehalt an spaltet in Chlorblei und Schwefelwasserstoff.

Bleisulfat, Plumbosulfat,  $\text{PbSO}_4$ , findet sich in der Natur als Anglesit, Bleivitriol, in rhombischen Kristallen, isomorph mit Schwerspat und Aragonit, und entsteht aus Bleioxyd oder löslichen Bleisalzen durch verdünnte Schwefelsäure als weißer, pulveriger, spezifisch schwerer Niederschlag, der sich in Wasser, besonders auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Alkohol, äußerst wenig löst und deshalb zur quantitativen Fällung und Bestimmung von Blei dient. Weinsäure löst in Gegenwart von überschüssigem Ammoniak leicht auf (Unterschied von Baryumsulfat).

Auf der Unlöslichkeit in verdünnter Schwefelsäure beruht die Widerstandsfähigkeit von Bleigefäßen gegen diese Säure (s. Bleikammern und Konzentrierung der Schwefelsäure). Mehr als 60 Proz. Schwefelsäure löst Bleisulfat auf und greift deshalb in der Hitze das Metall an.

Bei  $1100^{\circ}$  schmilzt das Bleisulfat unter teilweiser Abspaltung von Schwefeltrioxyd. Silikate, wie z. B. Glas oder Porzellan, zersetzen das Sulfat unter Bildung von Bleisilikat.

Bleichromat, Plumbochromat,  $\text{PbCrO}_4$ , bildet das Mineral Rotbleierz und fällt aus Bleisalzlösungen durch Alkalichromate oder -bichromate als orangegelbes amorphes Pulver, das trotz seiner Giftigkeit und beschränkten Haltbarkeit (Dunkeln von Ölgemälden, s. bei Schwefelblei) die wichtigste gelbe Malerfarbe, Chromgelb, ist, weil weder die Farbe noch der Glanz von anderen gelben Präparaten erreicht wird.

Geschmolzenes und danach gepulvertes Bleichromat dient zur Analyse schwer verbrennlicher Kohlenstoffverbindungen. Es vermag selbst das Siliciumcarbid in der Hitze vollständig zu oxydieren und hält Halogene oder Schwefelsäure im Verbrennungsrohre zurück.

Basisches Bleichromat,  $\text{Pb(PbO)CrO}_4$ , entsteht aus dem vorangehenden Chromat durch Einwirkung verdünnter Alkalien und findet als tiefrotes Chromrot gleichfalls in der Ölmalerei Verwendung.

Bleinitrat, Bleisalpeter,  $\text{Pb(NO}_3)_2$ , kristallisiert aus der Lösung von Blei oder Bleioxyd in warmer verdünnter Salpetersäure als glänzend weiße Oktaeder aus, die beim Erhitzen auf  $350^{\circ}$  in Bleioxyd, Sauerstoff



und Stickdioxid zerfallen (s. dort), auf glühender Kohle verpuffen und bisweilen als Sauerstoffträger in Zündmischungen, sowie zum Imprägnieren der Luntten für Cerstahlfunkenfeuerzeuge dienen. Bleinitrat löst sich leicht in Wasser auf, bei 20° 52 g auf 100 g Wasser, bei 100° 127 g auf 100 g Wasser, ohne nennenswerte hydrolytische Spaltung zu erleiden.

Bleiacetat, Bleizucker,  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , ist schon seit dem 15. Jahrhundert bekannt und fand besondere Beachtung wegen des intensiv süßen, hinterher metallisch zusammenziehenden Geschmacks sowie wegen seiner schleichenden Giftwirkung.

Interessant ist die Eigenschaft dieses Salzes, organische Stoffe leicht verbrennbar zu machen, so daß Papier nach dem Tränken mit Bleiacetatlösung und Trocknen sich wie Zunder entzünden läßt. Wahrscheinlich beruht dies auf der Bildung von pyrophorem, feinst vertheiltem Blei während der Verbrennung (s. unter Bleisuboxyd oben).

Läßt man Bleioxyd in größerer Menge, als dem Bleizucker entspricht, auf verdünnte Essigsäure einwirken, so entsteht der Bleiessig, in dem zwei basische Acetate, nämlich  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\text{OH}$  und  $\text{Pb}[\text{Pb}(\text{OH})_2]_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , enthalten sind.

Dieser Bleiessig gibt auf Zusatz von Brunnenwasser mit dem darin enthaltenen Calciumbicarbonat eine feine weiße Trübung von basischem Bleicarbonat, die als Goulardsches Wasser wegen ihrer kühlenden Wirkung gegen leichtere Entzündungen der Augen und der Haut in großem Ansehen stand, gegenwärtig aber wie alle Bleiverbindungen medizinisch gemieden wird.

Bleicarbonat,  $\text{PbCO}_3$ , findet sich in der Natur als Cerussit oder Weißbleierz in rhombischen, mit Aragonit, Strontianit und Witherit isomorphen Kristallen und kann dargestellt werden durch Fällen von verdünnter Bleiacetatlösung mit Kohlensäure oder aus löslichen Bleisalzen und Ammoniumbicarbonatlösung.

Viel wichtiger ist das schon im Altertume bekannte Bleiweiß, ein basisches Bleicarbonat von der Zusammensetzung  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ , das nach verschiedenen Verfahren dargestellt wird, die aber zumeist auf der Einwirkung von Kohlensäure auf Bleiessig beruhen.

Die beste Ware von größter Deckkraft liefert das alte holländische Verfahren, nach welchem spiralförmig aufgerollte Bleiplatten in irdene, innen glasierte Töpfe gestellt werden, die am Boden Rohessig enthalten und mit Bleideckeln locker verschlossen sind. Diese Töpfe stellt man reihenweise in ein Gemisch von Pferdemist und ausgelaugter Gerberlöhe. Die Fäulnis dieser Stoffe entwickelt unter mäßiger Selbsterwärmung Kohlensäure, die langsam in die Tiegel eindringt und dort den Bleiessig fällt, der sich aus dem Blei, dem Essig und der Luft nach Maßgabe der Fällung immer wieder bildet, bis die Bleiplatten in die lockere Masse des basischen Carbonats zerfallen sind.

Weil diese Darstellungsweise mehrere Monate Zeit erfordert, beschleunigt man den im übrigen ähnlichen Vorgang nach dem deutschen Verfahren dadurch, daß man dünne Bleiblechstreifen in geschlossenen Kammern aufhängt, durch deren siebartigen Boden Kohlensäure aus einer Koksfeuerung zugleich mit Essigsäuredämpfen eindringt.



Das Bleiweiß besitzt von allen weißen Farben den schönsten Glanz, die größte Deckkraft und das beste Haftvermögen, weshalb es trotz seiner Giftigkeit und Empfindlichkeit gegen Schwefelwasserstoff durch andere Präparate nicht verdrängt werden kann. Nur das Lithopone (s. bei Zink) macht für gewöhnliche Ölanstriche dem Bleiweiß neuerdings ernsthaftige Konkurrenz.

Die Verwendung von Bleioxyd zu Bleigläsern, wo gleichfalls der Glanz und das Lichtbrechungsvermögen der spezifisch schweren Bleiverbindungen eine Rolle spielt, ist schon unter Glas besprochen worden.

Blei(2)-Chlorid, Bleidichlorid,  $\text{PbCl}_2$ , fällt aus Bleisalzlösungen durch Salzsäure oder lösliche Chloride als schwer löslicher, weißer, kristalliner Niederschlag aus, der sich bei  $15^\circ$  in 110 Tln., bei  $100^\circ$  in 30 Tln. Wasser löst. Sehr verdünnte Salzsäure drückt nach dem Massenwirkungsgesetz infolge der Erhöhung der Cl-Ionen-Konzentration die Löslichkeit herab, starke Salzsäure dagegen steigert die Löslichkeit durch Bildung komplexer Ionen,  $\text{PbCl}_4^{2-}$ , denen Doppelsalze, wie  $\text{PbCl}_4 \cdot \text{K}_2$ , entsprechen.

Aus heißem Wasser kristallisiert das Bleichlorid in weißen, seiden-glänzenden, rhombischen Nadeln oder Prismen, die bei  $506$  bis  $510^\circ$  schmelzen und beim Erkalten zu einer hornartigen Masse erstarren. Der Siedepunkt liegt bei  $956^\circ$ , die Dampfdichte entspricht den Molekülen  $\text{PbCl}_2$ .

Basische Bleichloride, wie  $\text{Pb}(\text{PbO})\text{Cl}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{PbO})_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{PbO})_4\text{Cl}_2$ , finden sich in der Natur und bilden im Gemenge mit Bleioxyd das als Malerfarbe benutzte Kasseler Gelb, zu dessen Darstellung man Mennige oder Bleioxyd mit Salmiak erhitzt.

Bleijodid,  $\text{PbJ}_2$ , fällt aus Bleisalzen durch Jodide oder Jodwasserstoff als gelber, kristalliner Niederschlag aus, der aus heißem Wasser oder heißer Essigsäure in goldglänzenden, intensiv gelben, sechsseitigen Blättchen kristallisiert, bei  $383^\circ$  schmilzt und gegen  $920^\circ$  siedet. Mit Jodkalium entstehen mehrere Doppelsalze, wie  $\text{PbJ}_3 \cdot \text{K} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , dünne, blaßgelbe Nadeln, aus Aceton erhalten. Tränkt man mit dieser Acetonlösung Papier und läßt es im Vakuum über Phosphorpentoxyd trocknen, so zeigt sich nur ein blaßgelber Ton. Spuren von Wasser scheiden Bleijodid ab und färben dadurch intensiv gelb (empfindliches Reagens auf Wasser).

#### **Blei(4)-Reihe, Verbindungen mit vierwertigem Blei.**

Während bei Zinn die vierwertige Stufe dem stabilen Endprodukt der Oxydation entspricht, trägt sie bei Blei einen unbeständigen Charakter und strebt unter Entfaltung starker Oxydationswirkungen in die niedere Stufe mit zweiwertigem Blei überzugehen.

Blei(4)-Oxyd, Bleidioxyd, Plumbioxyd,  $\text{PbO}_2$ , entsteht als unlöslicher Niederschlag bei der Elektrolyse von Bleilösungen an der Anode, und zwar in saurer oder neutraler Lösung als Anhydrid, in alkalischer als kristallines Hydrat  $\text{PbO}_3 \cdot \text{H}_2$ . Für die Analyse wichtig

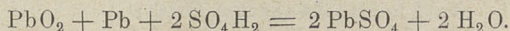


ist die quantitative Abscheidung von Bleidioxyd aus warmer 5 bis 10 Proz. freie Salpetersäure enthaltender Bleinitratlösung an einer matten Platin- als Anode, während als Kathode ein spiralförmiger Platindraht dient. Auf chemischem Wege erhält man das Bleidioxyd aus alkalischen Lösungen oder Suspensionen von Bleioxyd durch Hypochlorite oder Hypobromite wie auch durch Schmelzen von Bleiglätte mit Kaliumchlorat. Mennige und bleisaurer Kalk geben bei Zersetzung mit verdünnter Salpetersäure gleichfalls Bleidioxyd.

Der Übergang von Bleioxyd in Bleidioxyd entwickelt nach der Gleichung:  $2\text{PbO} + \text{O}_2 = 2\text{PbO}_2 + 24\text{Cal.}$  nur wenig Wärme, und demgemäß gibt das Dioxyd schon gegen 400° Sauerstoff ab, entzündet sich beim Reiben mit rotem Phosphor oder Schwefel, erglüht im Schwefeldioxyd- oder Schwefelwasserstoffgas, oxydiert unter Wasser salpetrige Säure zu Salpetersäure, macht aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod frei und dient als oxydierender Zusatz zu den chlorathaltigen Köpfchen der Streichhölzer sowie in der Farbenchemie zum Oxydieren von Leukoverbindungen, wie Leukomalachitgrün, zu den Farbstoffen. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht unter Sauerstoffentwicklung Bleisulfat. Wasserstoff wird schon bei 200° oxydiert, Wasserstoffperoxyd wird in alkalischer oder neutraler Lösung unvollständig, in salpetersaurer Lösung quantitativ oxydiert nach:  $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{NO}_3\text{H} = \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , wonach sich der Gehalt eines Bleidioxydpräparates bestimmen läßt.

Elektromotorisch ist der Übergang von Bleidioxyd in Bleinitrat wirksam zu + 1,8 Volt.

Im Bleiakкумуляtor wird die geringe elektromotorische Kraft von metallischem Blei gegen verdünnte Schwefelsäure durch Gegenüberstellung einer Bleidioxydelektrode bis auf 2,04 Volt verstärkt. Man preßt hierzu in ein gitterförmiges Bleigerüst einerseits schwammförmiges Blei und andererseits in eine ähnliche Bleiplate Bleidioxyd und stellt sie in 20proz. Schwefelsäure einander möglichst nahe parallel auf. Verbindet man diese beiden Elektroden leitend miteinander, so geht der Strom vom Dioxyd durch den Leiter zum Metall, und auf beiden Platten wird das fast unlösliche Bleisulfat gebildet nach der Wechselwirkung zwischen Dioxyd, Metall und Säure:



Da während dieser Entladung des Akkumulators Schwefelsäure gebunden wird, sinkt das spezifische Gewicht der Flüssigkeit, und man kann hieraus den Betrag der Umsetzung bemessen. Praktisch darf nur ein Teil des Dioxyds verbraucht werden, weil sonst beim Aufladen diese Elektrode gelockert wird.

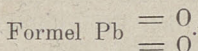
Beim Laden macht man die Dioxydplatte zur Anode, die Bleiplate zur Kathode, worauf diese sich wieder mit schwammförmigem Blei, jene mit Dioxyd bedeckt und infolge der Freigabe von Schwefelsäure das spezifische Gewicht der Flüssigkeit wieder steigt. Wahrscheinlich



beruht die Bildung von Bleidioxyd an der Anode auf der Entladung von  $\text{SO}_4^-$ -Ionen, deren Rest mit dem Bleisulfat Plumbisulfat liefert:  $\text{PbSO}_4 + \text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ , das hydrolytisch in Bleidioxyd und Schwefelsäure zerfällt (Dolezalek).

Die große Bedeutung des Bleiakkumulators zum Aufspeichern elektrischer Energie ist so allgemein bekannt, daß hier nicht näher darauf eingegangen zu werden braucht.

Man nennt das Bleidioxyd vielfach auch Bleisuperoxyd, doch ist diese Bezeichnung irreführend und unrichtig. Denn unter Superoxyden oder Peroxyden versteht man Sauerstoffverbindungen, in denen, wie z. B. im Wasserstoffperoxyd oder Natriumperoxyd:  $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$  bzw.  $\text{Na}-\text{O}-\text{O}-\text{Na}$ , Sauerstoff teilweise an Sauerstoff gebunden ist. Im Bleidioxyd ist dies sicher nicht der Fall, da man durch Salzsäure nicht Wasserstoffperoxyd, sondern Bleitetrachlorid,  $\text{PbCl}_4$ , erhält und da auch andere Salze mit vierwertigem Blei daraus hergestellt werden können. Die Struktur des Bleidioxyds entspricht unzweifelhaft der



Blei(4)-Chlorid, Bleitetrachlorid, Plumbichlorid,  $\text{PbCl}_4$ , wird besser als aus dem Dioxyd und kalter rauchender Salzsäure in der Weise dargestellt, daß man  $\text{PbCl}_2$  in rauchender Salzsäure suspendiert und unter Eiskühlung Chlor einleitet, bis eine intensiv gelbe Flüssigkeit entstanden ist. Aus dieser scheidet man mit Salmiak das Ammoniumplumbichlorid,  $\text{PbCl}_6(\text{NH}_4)_2$ , als citronengelben Niederschlag ab, der aus glänzenden Oktaedern besteht, die mit Ammoniumplatinchlorid,  $\text{PtCl}_6(\text{NH}_4)_2$ , isomorph sind. Analog sind das Kaliumplumbichlorid und verschiedene Doppelsalze mit organischen Basen.

Trägt man das Ammoniumplumbichlorid in gekühlte konzentrierte Schwefelsäure ein, so entweicht Chlorwasserstoff, und das Bleitetrachlorid scheidet sich als schwere gelbe Flüssigkeitsschicht vom spez. Gew. 3,18 ab. Bleitetrachlorid ist dünnflüssig, erstarrt gegen  $-15^\circ$  zu einer gelben, kristallinen Masse, raucht an feuchter Luft unter Zerfall in Chlor und Chlorblei; bei  $105^\circ$  tritt Verpuffung auf. Kleine Mengen rauchender Salzsäure führen in der Kälte zur gelben, kristallinen Säure  $\text{PbCl}_6\text{H}_2$ , wenig eiskaltes Wasser liefert ein Hydrat, viel Wasser spaltet in Dioxyd und Salzsäure.

Blei(4)-Sulfat, Plumbisulfat,  $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ , wurde von Elbs und Fischer dargestellt durch Elektrolyse konzentrierter Schwefelsäure zwischen Bleielektroden unter Anwendung einer Tonzelle als Diaphragma. Es scheidet sich schließlich beim Erkalten in gelblichen, körnigen Kristallen ab, die durch Wasser zu Bleidioxyd und freier Säure hydrolysiert werden.

Plumbiacetat, Bleitetraacetat,  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$ , entsteht nach K. A. Hofmann am einfachsten aus Bleidioxyd und Essigsäureanhydrid in glänzend weißen Prismen, die beim Erhitzen verpuffen und durch Wasser allmählich in analoger Weise wie das Plumbisulfat gespalten werden.

Wie das Zinndioxyd bildet auch das Bleidioxyd mit Basen Salze, Plumbate genannt, unter denen die Mennige, minium,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , seit alters als rote Farbe bekannt ist. Mennige entsteht beim Erhitzen von Bleioxyd mit Bleidioxyd im Verhältnis von 2:1, wird aber aus gelbem, pulverigem Bleioxyd (nicht der kristallinen Bleiglätte) oder noch reiner aus Bleiweiß dargestellt durch Erhitzen im Luftstrom auf etwa  $500^\circ$ , bis eine Probe den rein feurig roten Farbenton zeigt. Aus



geschmolzenem Salpeter kristallisiert die Mennige in kleinen Prismen vom spez. Gew. 9,08. Oberhalb 500° verliert die Mennige Sauerstoff, bei 555° beträgt der Dissoziationsdruck 183, bei 636° 763 mm Quecksilbersäule. Durch verdünnte Salpeter- oder Schwefelsäure wird die Mennige in Bleidioxyd und das betreffende Salz mit zweiwertigem Blei

gespalten; sie ist das Bleisalz der Orthobleisäure:  $\text{Pb} \begin{array}{c} \text{—O—} \\ \text{—O—} \\ \text{—O—} \\ \text{—O—} \end{array} \text{Pb}$ . Aus

dem Vorhandensein von Blei in zwei verschiedenen Oxydationsstufen im Molekül erklärt sich die auffallende Farbe.

Mennige dient im Ölanstrich als wichtigste rote Farbe auf Eisen, weil sie dieses passiviert (s. bei Eisen) und zugleich ein rasches Erhärten des Öles bewirkt, so daß sich über dem Metall eine rostschützende Decke bildet.

Auch das Calciumorthoplumbat,  $\text{PbO}_4\text{Ca}_2$ , ist durch Kassner zu technischer Bedeutung gelangt. Es entsteht aus Bleioxyd und Kalk beim Erhitzen an der Luft als bräunlich orangefarbenes Pulver, das durch Wasser bei 150°, durch verdünnte Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von Bleidioxyd zerlegt wird. In der Glühhitze entweicht Sauerstoff, und zwar bei 880° mit 47 mm, bei 1020° mit 350, bei 1100° mit 940 mm Dissoziationsdruck.

Kaliumplumbat,  $\text{Pb}(\text{OH})_6\text{K}_2$ , entspricht in der Zusammensetzung dem Kaliumstannat. Es wird dargestellt durch Schmelzen von 100 g Ätzkali mit 30 g Wasser in einer Silberschale und Zugabe eines wässerigen dicken Breies von Bleidioxyd, bis sich von diesem nichts mehr auflöst. Aus der filtrierten Lösung scheidet sich das Salz nach Impfen mit dem isomorphen Kaliumstannat oder Kaliumplatinat im Vakuum über Schwefelsäure in farblosen, glänzenden Rhomboedern ab. Dieses wie das analoge Natriumsalz werden durch Wasser in Alkali und tiefbraunes kolloides Plumbihydroxyd gespalten.

## Wismut, Bi,

Atomgewicht 208,0 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 3 und 5.

Schmelzpunkt 270°, Siedepunkt oberhalb 1500°, im Vakuum bei 990°, spezifisches Gewicht  $d_4^{20} = 9,78$ , spezifische Wärme 0,031.

**Vorkommen.** Wismut findet sich meist gediegen in federartigen, gestrickten, häufiger derben Stücken, bisweilen Arsen und Tellur enthaltend, auf Kobalt- und Nickelerzgängen, besonders am Schneeberg und Annaberg in Sachsen, auch in Joachimstal (Böhmen) sowie an einigen Stellen in Bolivia und Chile als im ganzen selteneres Element.

## Darstellung.

Man röstet die wismut-, nickel- und kobalthaltigen Erze, wodurch Schwefel und ein Teil des Arsens verflüchtigt werden, und schmilzt dann unter Zusatz von Kohle, Eisen und schlackenbildenden Zuschlägen ein. Hierbei entstehen zwei Schichten, von denen die spezifisch leichtere aus Kobalt- und Nickelarsenid, die spezifisch schwerere aus Wismutmetall besteht, das als leichter schmelzbar länger flüssig bleibt und abgestochen wird. Das



Rohwismut enthält noch S, As, Sb, Pb, Ag, Fe, Ni, Co und wird durch Einschmelzen auf einer geneigten Eisenplatte abgeseigert, wobei die Beimengungen als schwerer flüssiges Gekrätze zurückbleiben. Zur weiteren Reinigung schmilzt man mit Soda und etwas Chlorat oder mit Cyankalium und wenig Schwefel. Für pharmazeutische Präparate reines Wismut wird aus dem in Wasser unlöslichen Oxalat durch Glühen dargestellt.

Die Produktion an Wismut belief sich 1910 für Bolivia auf etwa 240 t, ähnlich für Sachsen; die Vereinigten Staaten gewannen 46 t. Von 1904 bis 1909 wurden aus Potosi (Bolivia) 1220 t Wismut im Werte von 14 Mill. Mark exportiert.

**Eigenschaften.** Geschmolzenes Wismut hat auffallenderweise ein höheres spezifisches Gewicht als das feste Metall, nämlich 10,055 in der Nähe des Erstarrungspunktes. Beim Festwerden dehnt sich das Metall so stark aus, daß Glasröhren oder Glaskugeln dadurch zersprengt werden. Läßt man geschmolzenes Wismut in einem engen Porzellantiegel erstarren, so quillt schließlich durch die bereits fest gewordene Decke flüssiges Metall hervor.

In schön rötlich silberweißen, würfelförmigen Rhomboedern erhält man das Metall kristallisiert, wenn man die Schmelze in einer völlig trockenen, runden Holzbüchse langsam erkalten läßt und das nur noch in der Mitte flüssig gebliebene Metall abgießt. Man findet dann die napfförmige Vertiefung mit treppenartig übereinander aufgebauten Kristallen bedeckt.

Wegen der ausgeprägt kristallinen Struktur ist das Wismut spröde und läßt sich pulvern. Die elektrische Leitfähigkeit bei niederen Temperaturen nimmt unter der Einwirkung eines Magneten stark ab.

**Verwendung.** Wismut dient zur Herstellung leicht schmelzbarer Legierungen, unter denen das bei 94° schmelzende Rosésche Metall aus 2 Tln. Wismut, 1 Tl. Blei, 1 Tl. Zinn besteht. Die bei 70° schmelzende Woodsche Legierung enthält 7 bis 8 Tle. Wismut, 4 Tle. Blei, 2 Tle. Zinn, 1 bis 2 Tle. Cadmium. Die niedrigst schmelzende Kombination aus den letztgenannten Metallen, das Eutektikum, liegt nach Lipowitz bei 15 Tln. Wismut, 8 Tln. Blei, 4 Tln. Zinn, 4 Tln. Cadmium, der Schmelzpunkt bei 60°.

Diese schon in heißem Wasser schmelzenden Legierungen dienen für Sicherungen an elektrischen Leitungen, die höher schmelzenden Legierungen auch für Sicherheitsringe an Dampfkesseln.

Für Klischees verwendet man meist die bei 130° schmelzende Mischung aus 1 Tl. Wismut, 1 Tl. Blei und 1 Tl. Zinn, die infolge ihrer Ausdehnung beim Erstarren auch die feineren Konturen der Unterlage scharf wiedergibt.

An trockener Luft ist das Wismut beständig, an feuchter Luft wird es nur oberflächlich oxydiert. Beim starken Erhitzen an der Luft verbrennt das Wismut mit schwach bläulichweißer Flamme zu einem braungelben Rauch von Wismutoxyd. Salzsäure greift nicht an, Salpetersäure oder Chlor wirken lebhaft ein. Entsprechend seiner Stellung im System der Elemente erinnert dieses Verhalten des Wismuts an das Antimon.



Wismutoxyd,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , kommt als Wismutocker in der Natur vor und wird durch Verbrennen von Wismut an der Luft oder durch Glühen des basischen Nitrats hergestellt. Es schmilzt bei hoher Temperatur und greift ähnlich wie das Bleioxyd Schmelztiegel und andere Silikate stark an. Kohle oder Wasserstoff reduzieren bei beginnender Glut zum Metall. Mit dem Sulfid erfolgt schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur ein dem Bleigewinnungsprozeß ähnlicher Umsatz nach  $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{S}_3 = 6\text{Bi} + 3\text{SO}_2$  (W. R. Schoeller).

Wismuthydroxyd,  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ , wird aus Wismutsalzen durch Ammoniak oder Alkalien als weißer Niederschlag gefällt, der sich vom Bleihydroxyd dadurch unterscheidet, daß er in überschüssiger Alkalilauge kaum löslich ist. Bei  $100^\circ$  hinterbleibt das wasserärmere Hydroxyd  $\text{BiOOH}$ . In alkalischer Suspension wird das Hydroxyd beim Erwärmen mit Glycerin und Zucker zu dunklem Metall reduziert. Alkalische Zinnoxidullösung färbt das Hydroxyd tiefschwarz, wobei feinst verteiltes Wismut entsteht, das in Gegenwart von weinsauren Salzen in brauner, kolloider Lösung auftritt (Vanino). Nach W. Herz soll unter ähnlichen Bedingungen ein schwarzes Wismutoxydul  $\text{BiO}$  darstellbar sein.

Wismutnitrat,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ , kristallisiert aus der eingengten Lösung von Wismut in warmer 20 proz. Salpetersäure in großen, farblosen, triklinen Prismen, die sich in stark salpetersaurem Wasser leicht auflösen, durch reines Wasser aber in das schwer lösliche, glänzend weiße Schuppen bildende basische Nitrat,  $\text{OBiNO}_3$ , zersetzt werden. Unter den Namen Magisterium Bismuti, Bismutum subnitricum, dient dieses Präparat seit langer Zeit als gelindes Darmdesinfiziens, sowie in der Wund- und Hautbehandlung. Für letzteren Zweck hat sich neuerdings das basisch gallussaure Wismut, Bismutum subgallicum, unter dem Namen Dermatol gut eingeführt.

Im Vergleich zu den Arsen- oder Antimonverbindungen erscheint das chemisch hiermit verwandte Wismut ungefährlich. Jedenfalls können Wismutpräparate in Mengen von mehreren Grammten ohne Schaden vertragen werden.

Wismuttrichlorid,  $\text{BiCl}_3$ , am besten aus dem Metall im Chlorstrom dargestellt, ist eine weiße kristalline Masse vom Schmelzp.  $230^\circ$  und dem Siedep.  $429^\circ$ , die mit wenig Wasser ein kristallisiertes Hydrat,  $\text{BiCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , bildet, das man auch aus den salzsauren Lösungen von Wismutoxyd oder von Wismut in Königswasser beim Abdampfen erhält. Viel Wasser hydrolysiert zu dem weißen, kristallinen Wismutoxychlorid,  $\text{BiOCl}$ , das wegen seiner äußerst geringen Löslichkeit zur Trennung des Wismuts vom Kupfer und Quecksilber dient.

Wismutjodid,  $\text{BiJ}_3$ , sublimiert aus einem Gemisch von Wismutpulver und Jod beim Erhitzen im trockenen Kohlendioxidstrom als metallglänzende, jodähnliche Blätter. Nach Birckenbach erhält man aus der mit Jod gesättigten, salzsauren Lösung von Zinnchlorür und Wismutoxyd metallisch glänzende, schwarzgrau gefärbte, hexagonal rhomboedrische Kristalle von  $\text{BiJ}_3$ . Durch Hydrolyse entsteht das ziegelrote Oxyjodid,  $\text{BiOJ}$ , das sich zum qualitativen Nachweis von Wismut eignet. Hierfür gibt man zu der möglichst schwach salpetersauren, verdünnten Wismutnitratlösung allmählich eine 1 proz. Jodkaliumlösung, worauf ein anfangs brauner, dann gelber und zuletzt ziegelroter Niederschlag entsteht.

Wismutsulfid, Schwefelwismut,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , kommt als Wismutglanz in stahlgrauen, glänzenden Prismen vor, läßt sich aus Wismut durch Zu-



sammenschmelzen mit Schwefel oder durch Fällen mäßig saurer Wismutsalzlösungen durch Schwefelwasserstoff darstellen. Beim Zusammenschmelzen mit Schwefelalkalien entstehen lebhaft metallisch glänzende Sulfosalze, wie  $\text{BiS}_2\text{K}$  und  $\text{BiS}_2\text{Na}$ .

Durch die Bildung eines in verdünnten Säuren fast unlöslichen Oxalats und mehr noch durch die Isomorphie des Nitrats mit den Nitraten der seltenen Erden (s. dort die darauf beruhende Trennungsmethode) zeigt das Wismut eine zwar auffallende, aber doch nur oberflächliche Ähnlichkeit mit diesen gleichfalls dreiwertigen Elementen. Nach seinen Eigenschaften als Metall, Oxyd, Chlorid (Hydrolysierbarkeit), Sulfid schließt es sich, dem periodischen System entsprechend, an das Antimon an. Während aber dieses eine beständige fünfwertige Oxydationsstufe bildet, gelingt es nur schwierig, das Wismutoxyd höher zu oxydieren, zum Wismutdioxyd,  $\text{BiO}_2$ , und zur Wismutsäure,  $\text{BiO}_3\text{H}$ .

Wismutdioxyd,  $\text{BiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , entsteht aus chlorhaltigen Wismutlösungen beim Fällen mit Kalilauge, wie auch bei der Elektrolyse von Wismutnitratlösungen als schokoladebraunes Pulver. Wahrscheinlich ist die analytische Formel zu verdoppeln und auf ein Salz der Wismutsäure mit dem Wismutoxyd zurückzuführen:  $\text{O Bi} - \text{O BiO}_2$ .

Wismutsäure,  $\text{BiO}_3\text{H}$ , wird beim Einleiten eines schnellen Chlorstromes in eine warme Suspension von Wismuthydroxyd in konzentrierter Kalilauge zunächst als purpurfarbenes Kaliumsalz und weiterhin durch Waschen mit Salpetersäure als freie Säure von schön roter Farbe erhalten; sie spaltet schon bei  $300^\circ$  Sauerstoff ab und hinterläßt  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Da O. Ruff aus der Säure mittels Flußsäure und Kaliumfluorid das kristallisierte, farblose Doppelfluorid  $\text{BiOF}_3 \cdot \text{KF}$  gewinnen konnte, steht die Fünfwertigkeit des Wismuts in dieser Oxydationsstufe fest. Die Fluoridlösung oxydiert Salzsäure zu Chlor, Manganosalze zu Übermangansäure und gibt mit überschüssiger, kalter, verdünnter Natronlauge fast reines Natriumwismutat.

## V. Gruppe:

### Metalle der Erdsäuren.

In der fünften Gruppe des periodischen Systems stehen als höhere Homologe von Stickstoff und Phosphor parallel mit Arsen, Antimon und Wismut die metallischen Elemente Vanadin, Niob und Tantal.

### Vanadin, V,

Atomgewicht 51,0 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 2, 3, 4, 5,

Schmelzpunkt  $1715^\circ$ , spezifisches Gewicht bei  $18,7^\circ$  = 5,688.

**Vorkommen.** Das Vanadin ist weit verbreitet, findet sich aber meist nur in geringen Mengen als Begleiter von Eisenerzen, zumal den Bohnerzen, sowie in Tonen, Basalten, Trapp und in vielen Ackerböden. Die Asche der Zuckerrübe, des Weinstockes, der Buche und der Eiche enthält Spuren von Vanadin, das hieraus in die früheren Sorten der Pottasche gelangte. Entdeckt wurde das Vanadin im Jahre 1830 von Sefström in dem aus Traberger Erzen dargestellten Eisen. Der Name stammt von Vanadis, einem Beinamen der Göttin Freya.



Als Mineralien sind zu nennen: der Mottramit (Blei-Kupfervanadinat), Vanadinit (chlorhaltiges Bleivanadinat), Roscoelit (vanadinhaltiges Kalium-Aluminiumsilikat). Besonders aus dem Roscoelit wird neuerdings in Kalifornien Vanadin für die Stahlindustrie gewonnen, da durch diesen Zusatz die Härte und Leistungsfähigkeit von Werkzeugstahl erhöht wird.

Als Zusatz zu Gläsern dienen Vanadinoxyde, weil sie das ultraviolette Licht vollständig absorbieren (Miethe).

Die Darstellung des Metalles bot früher außerordentliche Schwierigkeiten, weil die meisten Reduktionsmittel nur bis zu dem metallisch aussehenden Oxydul VO führen.

Nach dem bei Aluminium unter Thermit angegebenen Verfahren stellte W. Prandtl kompaktes, etwa 95 proz. Vanadin dar von kristallinem Bruch und stahlgrauer Farbe, das Quarz ritzt, sich mit dem Hammer nur schwierig zerschlagen läßt und an der Luft wochenlang blank bleibt.

O. Ruff erhielt aus dem Oxyd  $V_2O_3$  mit der berechneten Menge Aluminium im elektrischen Vakuumofen das harte, eisenähnliche Metall. Im Kohletiegel bei  $2800^0$  entsteht das silberweiße Carbid VC vom Schmelzp.  $2750^0$ . Stickstoff verbindet sich mit dem Metalle zu Nitriden, die durch Ätzalkalien in Vanadinsäure und Ammoniak gespalten werden.

### Verbindungen.

Das beständigste Oxyd  $V_2O_5$  läßt formell die Zugehörigkeit des Vanadins zur Phosphor-Arsengruppe erkennen. Es bildet ein braun-rotes, unzersetzt schmelzbares, in Gegenwart von Alkali- und Erdalkalichloriden flüchtiges Kristallpulver und entsteht als beständigstes Oxyd beim Glühen der anderen Oxyde an der Luft.

Von den Salzen ist wichtig das in Wasser schwer lösliche, in gesättigter Salmiaklösung unlösliche Ammoniummetavanadinat,  $VO_3NH_4$ . Auch das zugehörige Mercurosalt ist in Wasser sowie in stark verdünnter Salpetersäure unlöslich und eignet sich zur quantitativen Fällung der Vanadinsäure. Beim Glühen an der Luft hinterlassen beide Salze das Pentoxyd. Auch Ortho- und Pyrovanadinate sind bekannt, aber weniger beständig als die metavanadinsäuren Salze.

Die Schmelze von Natrium- oder Kaliumvanadinat zeigt wie das metallische Silber die Eigentümlichkeit, beim Erkalten zu „spratzen“, d. h. es wird heftig Sauerstoff ausgestoßen. Nach W. Prandtl beruht dieser Vorgang darauf, daß die Verbindungen  $5V_2O_5 \cdot V_2O_4 \cdot Na_2O$  oder  $8V_2O_5 \cdot V_2O_4 \cdot K_2O$ , beides grauschwarze, graphitähnliche Körper, an der Luft bei dunkler Rotglut unter Aufnahme von so viel Sauerstoff schmelzen, daß alles  $V_2O_4$  zu  $V_2O_5$  oxydiert wird unter Bildung saurer Vanadate. Bei niedriger Temperatur kristallisieren sie aus der Schmelze unter freiwilliger Reduktion in ihrer ursprünglichen Form und geben den aufgenommenen Sauerstoff wieder ab. Auch Silbervanadat zeigt dieses merkwürdige Verhalten.

Säuert man die farblosen Lösungen von Ortho-, Pyro- oder Metavanadaten mit schwachen Säuren an, so erhält man die gelb bis gelbrot gefärbten Hexavanadate  $Na_3HV_6O_{17}$ ,  $Na_2H_2V_6O_{17}$  usw., die mit seleniger Säure, Zinnsäure, Kieselsäure sehr mannigfaltige komplexe Salze geben. Durch Kochen von Vanadinpentoxyd mit absolutem Alkohol wurde der hellgelbe Ester,  $VO_4(C_2H_5)_3$ , dargestellt, weiterhin auch der Trivanadinsäureester,  $V_3O_9(C_2H_5)_3$ , und der Hexavanadinsäureester,  $V_6O_{17}(C_2H_5)_4$  (W. Prandtl).



Mit Tannin geben die wasserlöslichen Vanadate nach einiger Zeit eine grünschwarze Tinte, mit Wasserstoffperoxyd in verdünnt schwefelsaurer Lösung eine rote Pervanadinsäure,  $\text{VO}_4\text{H}$ . Reduziert man die salzsaure Lösung von Vanadinsäure mit Zink, so färbt sie sich zunächst blau, dann grün und schließlich lavendelgrauviolett, wobei Salze des vierwertigen, des dreiwertigen und des zweiwertigen Vanadins entstehen. An der Luft oxydieren sich diese niederen Oxydationsstufen wieder zum fünfwertigen Vanadin. Dieser leichte Wechsel des Oxydationsgrades bedingt die hervorragende Fähigkeit der Vanadinsalze, auf oxydierbare Objekte Sauerstoff zu übertragen. So dient ein Zusatz von 1 Tl. Ammoniumvanadat zu 10000 Tln. Anilinchlorhydrat und Kaliumchlorat in der Anilinschwarzfärberei.

Glüht man Vanadinpentoxyd im Wasserstoffstrom bei  $1700^0$ , so hinterbleibt nicht das Metall, sondern das metallähnliche Oxydul  $\text{VO}$ .

Die wasserfreien Chloride des Vanadins sind intensiv gefärbt:  $\text{VCl}_2$ , apfelgrüne, glimmerglänzende, hexagonale Tafeln, in Wasser mit grauvioletter Farbe löslich;  $\text{VCl}_3$ , glänzende, pfirsichblütenrote, dem Chromchlorid ähnliche Tafeln, die sich in verdünnter Salzsäure mit grüner Farbe lösen;  $\text{VCl}_4$ , dunkelbraunrote Flüssigkeit vom Siedep.  $154^0$ , gibt eine blaue wässrige Lösung.

Das Vanadinoxytrichlorid,  $\text{VOCl}_3$ , entsteht aus den niederen Oxyden durch Erhitzen im Chlorstrom wie auch aus dem Pentoxyd mit Chlor unter Sauerstoffentwicklung als hellgelbe Flüssigkeit vom Siedep.  $124,4^0$  (723 mm) und der Dichte  $d_{4}^{17,5} = 1,836$ . Die Dampfdichte entspricht der Formel  $\text{VOCl}_3$  und bestätigt somit die Annahme der Fünfwertigkeit des Vanadins in dieser der Säure entsprechenden Oxydationsstufe. (W. Prandtl).

Von den Fluoriden stellte O. Ruff dar:  $\text{VF}_3$ , gelbgrün;  $\text{VF}_4$ , braungelb;  $\text{VOF}_3$ , hellgelbliche Krusten, die schon bei  $130^0$  sublimieren;  $\text{VF}_5$ , rein weiß, löst sich in Wasser mit rotgelber Farbe auf.

### Niob, Nb,

Atomgewicht 93,5 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 5 und vielleicht auch 3,

Schmelzpunkt  $1950^0$ , spezifische Wärme 0,071,

findet sich als Niobsäure neben Tantalsäure in mehreren der bei den seltenen Erden erwähnten Mineralien. Als Ausgangsmaterial dient der Niobit (Columbit),  $[(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3]_2(\text{Fe}, \text{Mn})$ , der ziemlich verbreitet im Granit vorkommt (Böhmerwald, Ural, Südnorwegen, Finnland, Grönland).

### Darstellung.

Durch Aufschließen von Niobit mit Kaliumbisulfat und Auskochen der Schmelze mit Wasser hinterbleibt das Säuregemisch, das man am besten durch Überführung in Kaliumdoppelfluorid und fraktionierte Kristallisation reinigt. Während nämlich Kaliumfluortantalat,  $\text{TaF}_7\text{K}_2$ , in schwach flußsäurehaltigem Wasser bei  $15^0$  sich nur 1:200 löst, ist das Nioboxyfluorkalium,  $\text{NbOF}_5\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (perlmutterglänzende Blättchen) schon in 12 Tln. Wasser löslich. Auch das aus stark flußsauren Lösungen entstehende normale Niobkaliumfluorid,  $\text{NbF}_7\text{K}_2$ , ist bedeutend leichter löslich als die Tantalverbindung.

Durch Abrauchen der Doppelfluoride mit Schwefelsäure und Auskochen mit Wasser gewinnt man die reinen Erdsäuren.

Um die Säure bzw. das Anhydrid  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  zum Metall zu reduzieren, preßt man sie mit Paraffin zu Stäbchen und glüht diese bei  $1700^0$  in Kohlepulver, wobei fest gesinterte Stücke des Tetroxyds entstehen, die im Vakuum, durch Wechselstrom auf helle Glut gebracht, das Metall hinterlassen. Auch kann man mittels Aluminium zunächst ein Metall mit ungefähr 3 Proz. Aluminium darstellen und dieses im Vakuumofen durch elektrische Heizung so



hoch erhitzen, daß das Aluminium verdampft. Aus dem Fluorkaliumdoppelsalz erhält man beim Glühen mit Natrium dunkelfarbiges, pulveriges Metall, das im Vakuumofen umgeschmolzen wird.

Das metallische Niob ist glänzend hellgrau, löst sich in Säuren, auch in Königswasser nicht auf. An Härte gleicht es dem Schmiedeeisen, läßt sich aber gut walzen und schweißen.

Beim Glühen im Wasserstoffstrom entsteht der leicht entzündliche, aber nicht flüchtige Niobwasserstoff,  $NbH$ , mit Chlor entsteht das Penta-chlorid,  $NbCl_5$ , gelbe Nadeln, vom Schmelzp.  $194^0$  und Siedep.  $240,5^0$ . Das Pentafluorid,  $NbF_5$ , bildet farblose Prismen vom Schmelzp.  $77^0$  und dem Siedep.  $236^0$ .

Beim Schmelzen mit Soda und Auslaugen mit kaltem Wasser hinterbleibt zunächst das in 200 Tln. Wasser bei  $14^0$  lösliche Metaniobat,  $NbO_3Na \cdot 3H_2O$ . Aus der wässerigen Lösung der Schmelze mit Kaliumcarbonat kristallisiert das Kaliumhexaniobat,  $Nb_6O_{19}K_3 \cdot 16H_2O$ . Aus den Lösungen dieser Salze fällt verdünnte Schwefelsäure oder auch schweflige Säure die Niobsäure als Gel, der in Lauge, nicht aber in Ammoniak löslich ist.

Starkes Glühen im Wasserstoffstrom führt das Niobpentoxyd in das dunkle Tetroxyd,  $Nb_2O_4$ , über, schmelzendes Magnesium reduziert bis zum Trioxyd,  $Nb_2O_3$ . Auch in saurer Lösung durch Zink oder in der Phosphorsalzperle bei reduzierender Flamme erfolgt Reduktion zu braunviolettem niederen Oxyd.

### Tantal, Ta,

Atomgewicht 181,5 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 5,

Schmelzpunkt  $2850^0$ , spezifisches Gewicht 16,6, spezifische Wärme 0,0365, findet sich in dem mit Columbium nahe verwandten Tantalit  $[(Ta, Nb)O_3]_2(Fe, Mn)$  in Finnland, Maine, Green-Bushes (Australien).

Die Verarbeitung auf das freie Metall ist dieselbe wie beim Niob. Von diesem unterscheidet sich das Tantal durch seine größere Duktilität und den viel höheren Schmelzpunkt. Man hat deswegen um das Jahr 1910 größere Mengen Tantal dargestellt und als Glühdraht in den Tantalampfen verwendet. Da die elektrische Leitfähigkeit ziemlich beträchtlich ist, mußte der Faden sehr lang und dünn ausgezogen sein. In neuester Zeit ist das Tantal durch das Wolfram aus diesem Gebiete größtenteils verdrängt worden; doch dürfte die Elastizität von Tantalblech, die stahlähnliche Festigkeit und die Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, selbst gegen Königswasser, dem Tantal eine ähnliche Verwendbarkeit verschaffen, wie sie heute das Platin besitzt (Siemens und Halske).

Nach O. Brunck ist das Tantal als Kathodenmaterial sogar dem Platin mehrfach überlegen, weil es weder mit Zink noch mit Cadmium sich legiert und gegen starkes Königswasser vollkommen beständig ist. Als Anode bedeckt sich das Tantal mit dunkelblauem Oxyd,  $Ta_2O_4$ , das den Strom nicht durchläßt; doch kann man diesem Mißstand durch einen dünnen Platinüberzug abhelfen.

Von den Verbindungen des Tantals gilt im wesentlichen das beim Niob Mitgeteilte; doch ist das spezifische Gewicht der Tantalate beträchtlich höher als das der Niobate und beträgt für reinen Tantalit 8,



für Niobit nur 5,4, so daß man hieraus den technisch wertvollen Tantalgehalt dieser in allen Mischungsverhältnissen vorkommenden Mineralien direkt ermitteln kann.

Kaliumtantalat,  $\text{Ta}_6\text{O}_{19}\text{K}_8 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ , ist in Wasser ziemlich leicht löslich, das Natriumsalz,  $\text{Ta}_6\text{O}_{19}\text{Na}_8 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ , hinterbleibt dagegen beim Auslaugen einer Schmelze von Tantalpentaoxyd,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , mit Ätznatron oder Soda als schwer löslicher Rückstand: 1 Tl. löst sich in 493 Tln. Wasser bei  $15^\circ$ , in 162 Tln. Wasser bei  $100^\circ$ ; in verdünnter Natronlauge oder Sodalösung ist das Salz unlöslich. Hierauf gründet sich eine Methode zur präparativen Trennung von Niob und Tantal. Man schmilzt hierfür mit Soda, laugt mit Wasser aus und sättigt die Auszüge mit Kohlendioxyd, wodurch die geringen, als Kolloid in Lösung gegangenen Tantalsäuremengen ausgeflockt werden, während das Niobat gelöst bleibt und erst durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure als Niobsäure gefällt wird.

Das zum Unterschied von Nioboxyfluoridfluorkalium,  $\text{NbOF}_5\text{K}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , schwer lösliche Kaliumfluortantalat,  $\text{TaF}_7\text{K}_2$ , ist bei Glühhitze merklich flüchtig, wird aber beim Abrauchen mit Schwefelsäure ohne Verlust in das Pentaoxyd,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , übergeführt.

Tantalpentachlorid,  $\text{TaCl}_5$ , erhält man am besten durch Erhitzen von Tantalpentaoxyd im Kohlenstofftetrachloriddampf oder in einem mit Chlorschwefel beladenen Chlorstrom als gelbe, kristalline Masse vom Schmelzp.  $211^\circ$  und dem Siedep.  $242^\circ$ .

Tantalpentafluorid,  $\text{TaF}_5$ , von Ruff aus dem Metall und Fluor dargestellt, bildet farblose Prismen vom Schmelzp.  $94^\circ$  und dem Siedep.  $225^\circ$ .

Die seltsame Benennung Niob bzw. Tantal hat Rose 1844 aufgebracht, um das fast erfolglose (cf. Tantalus) und deshalb schmerzreiche (cf. Niobe) Bemühen um die Trennung und Charakterisierung dieser Elemente auszudrücken.

Das Tantal bietet übrigens ein lehrreiches Beispiel dafür, wie eine längere Zeit fast unbeachtete Substanz zu unerwartet großer technischer Bedeutung gelangen kann.

## VI. Gruppe:

### Säuren bildende Metalle aus der sechsten Gruppe des periodischen Systems.

Hierher gehören die Schwermetalle Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran, deren niedere Oxydationsstufen Basennatur zeigen, während das höhere Oxyd,  $\text{MeO}_3$ , als Säureanhydrid wirkt und Salze liefert, die besonders beim Chrom mehrfache Übereinstimmung mit den Sulfaten zeigen. Doch herrscht die Neigung zur Bildung von Pyrosäuren und komplexen Säuren, zumal bei Molybdän und Wolfram, entschieden vor. Das Uran äußert im Trioxyd,  $\text{UO}_3$ , sowohl sauren als auch basischen Charakter.

#### Chrom, Cr,

Atomgewicht 52,0 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 2, 3, 6 und 7,

Schmelzpunkt gegen  $1580^\circ$ , spezifisches Gewicht 6,8.

**Vorkommen.** Abgesehen von Chromgranat, Chromturmalin, Rotbleierz findet sich das Chrom in einigen Mineralien der Spinellgruppe,



wie im Chromspinell, und namentlich im Chromeisenerz, Chromit,  $[(\text{Cr}, \text{Fe})\text{O}_2]_2(\text{Fe}, \text{Cr})$ . Dieser letztere ist das Ausgangsmaterial für alle Chromverbindungen. Er bildet unregelmäßig gestaltete, zuweilen linsenförmige Ausscheidungen in Olivingesteinen oder den aus ihnen hervorgegangenen Serpentin. Durch vollkommene Zerstörung des Muttergesteins entstehen die aus angereichertem Chromeisenerz bestehenden Chromseifenlager. Solche werden ausgebeutet in der Türkei, in Griechenland, Bosnien und der Herzegowina, am Ural, in Kleinasien, in Norwegen, Neuseeland, Neusüdwest, Neukaledonien, Rhodesien und in den Vereinigten Staaten von Nordamerika. Die größten Mengen, nämlich je fast 40 000 t Chromeisenstein, lieferten 1910 Neukaledonien und Rhodesien, während aus Griechenland gegen 10 000 t stammten.

**Verwendung.** Neuerdings wird viel Chromeisenstein mit Kohle im elektrischen Ofen zu Ferrochrom mit 60 Proz. Chrom reduziert, das, durch Umschmelzen auf Unterlagen aus Calciumchromit von seinem Kohlenstoffgehalt befreit, zur Herstellung von Chromstahl dient, der härter und zäher als gewöhnlicher Stahl ist.

Zur Herstellung chemischer Präparate wird das Chromerz durch Glühen mit Kalk an der Luft zu Calciumchromat oxydiert und dieses mit Pottasche oder Soda auf Alkalichromate weiter verarbeitet. Diese finden ausgedehnte Verwendung zur Bereitung der Chromfarben (der Name Chrom kommt vom griechischen Worte  $\chiρᾱμα$  = Farbe her), außerdem für Chrombeizen in der Färberei und zum Gerben von Leder (Chromleder).

Die Gewinnung von metallischem Chrom gelingt nicht durch Reduktion des Oxyds mit Kohle, weil bei der hohen erforderlichen Temperatur vom Metall viel Kohle aufgenommen wird und Carbide wie  $\text{Cr}_5\text{C}_2$  und  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  entstehen (O. Ruff). Bei der Elektrolyse von Chromchloridlösungen an Quecksilberkathoden entsteht ein weiches, glänzendes Chromamalgam, aus dem im Vakuum das Quecksilber abdestilliert wird, wobei das Metall hinterbleibt.

Am schnellsten und vorteilhaftesten reduziert man Chromoxyd mit Aluminiumgrieß nach dem Verfahren von Goldschmidt (s. bei Aluminium).

Chrom ist ein silberweißes, glänzendes, sehr hartes Metall, das Glas ritzt, an der Luft und auch unter Wasser sich nicht oxydiert. Gegen Salpetersäure und als Anode in verdünnter Schwefelsäure zeigt das Chrom ein sehr eigentümliches Verhalten. Es wird dadurch passiv, wahrscheinlich indem es sich mit einer Sauerstoffhaut bedeckt.

Stellt man zwei Stücke Chrommetall als Anode und Kathode in 10proz. Schwefelsäure einander gegenüber, so löst sich an der Anode rotgelbe Chromsäure, an der Kathode unter Wasserstoffentwicklung grünes Chromisalz auf. Bringt man danach beide Stücke in verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure, so löst sich das kathodisch beeinflusste Chrom weiterhin unter Wasserstoffentwicklung zu Chromisalz, das anodisch behandelt dagegen bleibt indifferent wie ein Edelmetall. Berührt man aber das letztere unter der Flüssigkeit mit einem Zinkstab, so daß am Chrom Wasserstoff frei wird, so ist die Passivität beseitigt, und nunmehr löst sich auch dieses Stück in der verdünnten Säure. Umgekehrt wird das kathodisch aktivierte Chrom passiv, wenn man es als Anode einschaltet oder mit rauchender Salpetersäure kurze Zeit behandelt.



Öfters findet man, daß an ein und demselben Stück des Metalles aktive und passive Schichten abwechseln, so daß verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure rhythmisch, d. h. abwechselnd schneller und langsamer mit öfters deutlichen Ruhepausen auflösen.

### Verbindungen.

Das beständige Oxyd ist das Chrom(3)-Oxyd, Chromioxyd,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , das beim Glühen der höheren Sauerstoffverbindungen als grau-grüner, durch Wasserstoff nicht reduzierbarer Rückstand hinterbleibt, der in Wasser, Säuren und Alkalien nicht löslich ist, aber durch Abrauchen mit Schwefelsäure in Chromisulfat oder durch Schmelzen mit Soda und Salpeter in lösliches Chromat übergeht. In grünen, stark glänzenden, hexagonalen Kristallen entsteht dieses Oxyd aus Kaliumbichromat durch Glühen mit Natriumchlorid oder durch längeres Erhitzen im Wasserstoffstrom. Leitet man die Dämpfe von Chromylchlorid,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , durch ein glühendes Porzellanrohr, so scheidet sich an den Wänden ein dunkelgrünes kristallisiertes Chromoxyd von magnetischen Eigenschaften ab, dessen Sauerstoffgehalt aber höher liegt, als der Formel  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  entspricht. Wahrscheinlich handelt es sich hier um ein kompliziertes Chromichromat. Chromoxyd schmilzt bei  $1990^\circ$ , löst sich aber leicht in Glasflüssen mit schön grüner Farbe auf. Auch der Smaragd und der Chromgranat sind durch Chromoxyd grün gefärbt. In strontiumhaltigen Gläsern färbt Chromoxyd bläulich; kristallisierte, chromoxydhaltige Tonerde bildet den roten Rubin.

Ein Hydroxyd,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , fällt in sehr wasserreichem Zustande aus gelösten Chromoxydsalzen durch Ammoniak als bläulichgraugrüne Flocken aus, die sich, ähnlich wie das Aluminiumhydroxyd, in Alkalilaugen auflösen unter Bildung grüner Chromite, die in wässriger Lösung weitgehend hydrolysiert sind. Die im elektrischen Ofen dargestellten, fast schwarzen, sehr harten Chromite der Erdalkalien widerstehen metallischen Schmelzen sehr gut und dienen als Unterlagen für die Bearbeitung von geschmolzenem Chrommetall. Auch der eingangs als wichtigstes Chromerz besprochene Chromeisenstein ist ein Chromit vom Eisenoxydul.

Aus Kupferchromat erhielt Wöhler bei  $900^\circ$  das Cuprochromit,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{O}$ , in stahlblauen, dreieckigen Blättchen, die unterhalb  $870^\circ$  Sauerstoff aufnehmen und das schwarze Cuprichromit,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO}$ , bilden. Beide Chromite sind in Salpetersäure unlöslich.

Als Guignets Grün oder Chromgrün dient in der Malerei ein wasserhaltiges Chromoxyd,  $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , das man durch Schmelzen von Kaliumbichromat mit der dreifachen Menge kristallisierter Borsäure,  $\text{B}(\text{OH})_3$ , und Ausziehen mit Wasser darstellt.

Vom Chromoxyd leiten sich zahlreiche Salze mit Säuren ab, die manche Übereinstimmung mit den Salzen der Tonerde zeigen und Chromisalze genannt werden.

Der Chromalaun,  $\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{K} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , kristallisiert wie der Tonerdealaun in großen regulären Oktaedern, ist aber violett gefärbt, und



seine Lösungen zeigen je nach der Richtung der Lichtstrahlen von Violett nach Grün wechselnde Färbung. Er wird in großen Mengen aus den bei der Darstellung von Anthrachinon mittels Chromsäure-Schwefelsäure abfallenden Mutterlaugen gewonnen und besitzt infolge von Beimengung organischer Stoffe meist einen unangenehmen Geruch. Neuerdings wird Chromalaun neben anderen löslichen Chromisalzen in der Gerberei viel gebraucht, um das bräunlicholivefarbene Chromleder herzustellen.

Die meisten aus wässriger Lösung erhaltenen Chromisalze treten in verschiedenen Formen auf, je nach der besonderen Art, wie die Kristallisation erfolgt. In der Kälte entstehen graublaue, in der Hitze grüne Hydrate, die öfters vollkommen gleich zusammengesetzt sind, aber, abgesehen von der Farbe, sich durch verschiedene Reaktionsfähigkeit voneinander unterscheiden.

Das schönste Beispiel dieser Hydratisomerie findet sich beim Chromchlorid, das drei verschiedene Hydrate von der Formel  $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  bildet, nämlich ein graublaues, welches blauviolette Lösungen gibt, und zwei grüne, die sich in Wasser mit grüner Farbe auflösen.

Nach den bahnbrechenden Untersuchungen von A. Werner<sup>1)</sup> über Hydrate und Ammine beruht die Bildung der Hydrate und der Metallammoniaksalze (Ammine) auf der Fähigkeit der Moleküle  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{NH}_3$ , sich mit dem Metallatom zu Komplexen, d. h. zu hydratisierten oder mit Ammoniak beladenen Gebilden zu vereinigen, die ihrerseits Säurereste binden können (s. bei Zink- und Kupfersalzen sowie in dem Kapitel über neuere anorganisch-chemische Strukturlehre).

In der wässrigen Lösung des graublauen Chlorids sind alle drei Chloratome als Ionen vorhanden, wie durch elektrische Leitfähigkeitsmessungen, kryoskopische Bestimmungen und durch das Verhalten gegen Silbernitrat (Fällbarkeit sämtlichen Chlors) nachgewiesen werden kann. Hierin gleicht nun dieses Hydrat dem Hexamminchromichlorid,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ , woraus folgt, daß die sechs Wassermoleküle im Hydrat eine ähnliche Rolle spielen wie die Ammoniakmoleküle des Ammins. Die Formel  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$  für das graublaue Chlorid drückt aus, daß die sechs Wassermoleküle mit dem Chromatom ein zusammenhängendes Ganzes, ein hydratisiertes Atom bilden, das als Komplex erhalten bleibt, auch wenn man die Chloratome durch andere Säurereste ersetzt. Diese sind nicht unmittelbar an das Chrom selbst gebunden, sondern mittelbar, indem das Wasser zwischen dem positiven Chromatom und den negativen Säureresten wie das Dielektrikum in einem Kondensator wirkt.

Wie weiter unten am wasserfreien Chromichlorid,  $\text{CrCl}_3$ , gezeigt werden soll, sind die direkt an das Schwermetall gebundenen Chloratome nicht ionisierbar und nicht reaktionsfähig gegen Silbernitratlösung.

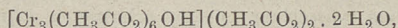
Von den beiden grünen Hydraten reagiert das eine mit zwei Chloratomen; denn aus der frisch bereiteten, salpetersäurehaltigen Lösung werden zwei Drittel des Gesamtchlors als Chlorsilber gefällt und aus dem kristallisierten Salz kann ein  $\text{H}_2\text{O}$  ohne chemische Veränderung entfernt werden. Die Formel für dieses Hydrat ist demnach zu schreiben  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 + 1 \text{H}_2\text{O}$ . Das andere grüne Hydrat enthält in Lösung nur eines von den drei Chloratomen in ionisiertem Zustande und zwei  $\text{H}_2\text{O}$  locker gebunden, woraus die Formel  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Cl} + 2 \text{H}_2\text{O}$  folgt.

<sup>1)</sup> A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Dritte Auflage. Verlag Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig 1913.



Ähnliche Hydrate wie vom Chromchlorid kennt man auch vom Chromsulfat. Dazu kommt als neuer Typus noch ein grünes Chromsulfat,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , das aus alkoholischer Lösung von Chromsulfat in grünen Blättchen kristallisiert und in wässriger Lösung keine Baryumsulfatfällung gibt, also die gesamte Schwefelsäure in komplexer Bindung (unmittelbar am Chrom) enthält.

Noch viel komplizierteren Verhältnissen begegnet man bei den Salzen des Chromoxyds mit schwächeren organischen Säuren. Es gelingt unter keinen Umständen, ein normales Acetat oder Formiat darzustellen, sondern es entstehen immer komplexe Salze, wie z. B. das grüne Acetat,



das sich von der Hexaacetatotrichrombase,  $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6\text{OH}](\text{OH})_2$ , ableitet, die auch mit anderen Säuren charakteristische Salze bildet (Weinland).

Die Bezeichnung Chromisulfat, Chromichlorid, Chromiacetat ist demnach nicht eindeutig wie bei den früher beschriebenen Salzen, indem, je nach dem Wassergehalt und den besonderen Bindungsverhältnissen, sehr verschiedene Formen auftreten können.

Behandelt man gefälltes Chromhydroxyd mit ammoniakalischen Lösungen von Ammoniumsalzen bei Zimmertemperatur, oder läßt man die Lösung von Chromchlorür in solcher Flüssigkeit sich an der Luft oxydieren, so entstehen die Chromiamminsalze, die vom ammoniakreichsten Typus, dem Hexamminsalz,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ , durch schrittweisen Ersatz von Ammoniakmolekülen gegen Wassermoleküle, wie  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{X}_3$ , oder gegen Säurereste, wie  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$ , sich in bunter Reihe ableiten. Auf die Bedeutung dieser Salze für die neuere anorganische Strukturlehre wird im Anschluß an die analogen Kobaltamine eingegangen werden.

Wasserfreies Chrom(3)-Chlorid, Chromichlorid,  $\text{CrCl}_3$ , entsteht beim Glühen von Chromoxyd und Kohle im Chlorgas oder einfacher aus dem Metall und Chlor als glänzend pfirsichblütenrote Kristallblätter, die sich in Wasser zunächst nicht lösen und auch mit Silbernitrat nicht reagieren, auf Zusatz von Chromchlorür aber unter Wärmeentwicklung als Hydrat mit grüner Farbe in Lösung gehen.

Chromifluorid dient als Hydrat wie auch in Form seiner Doppelsalze wegen seiner weitgehenden Hydrolysierbarkeit für Chrombeizen in der Färberei. Das Chromhydroxyd vermag nämlich ähnliche, aber dunkler gefärbte Lacke mit sauren Farbstoffen zu bilden, wie das Aluminiumhydroxyd.

In den Chromisalzen wirkt das Chrom ähnlich wie das Aluminium als dreiwertiges Element. Durch Reduktion entstehen daraus die Chromosalze mit zweiwertigem Chrom.

Chrom(2)-Chlorid, Chromchlorür,  $\text{CrCl}_2$ , wird durch Glühen von Chromichlorid im Wasserstoffstrom oder von metallischem Chrom in Chlornasserstoffgas in Form von schwer flüchtigen, farblosen, glänzenden Nadeln erhalten, die sich in Wasser mit blauer Farbe auflösen. Diese Lösung stellt man einfacher dar durch Reduktion von stark salzsauren Chromichloridlösungen mittels Zinkgranalien unter Luftabschluß. Nach W. Traube gelingt auch die elektrolytische Reduktion an reinen Bleikathoden, und zwar am besten mit violetten Chromisalzlösungen.

Gelöstes Chromchlorür absorbiert den Luftsauerstoff außerordentlich schnell und muß deshalb unter einer dünnen Schicht Ligroin aufbewahrt werden. Aber auch so sind diese Lösungen nicht lange haltbar, weil sie,



besonders schnell in der Wärme, Wasser unter Wasserstoffentwicklung zersetzen und in Chromisalze übergehen. Salpeter, desgleichen Hydroxylamin, wird nach Zusatz von Alkali zu Ammoniak reduziert, Stickoxydul zu Stickstoff; Acetylen liefert mit den sauren Lösungen Äthylen, Maleinsäure und Fumarsäure geben Bernsteinsäure (W. Traube).

Verhältnismäßig beständig sind wegen ihrer Schwerlöslichkeit das rote Chromoacetat bzw. -formiat,  $\text{Cr}(\text{CO}_2\text{H})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , sowie besonders das gleichfalls rote Chromomalonat,  $\text{CrC}_3\text{O}_4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , aus denen man durch Salzsäure die blaue Chlorürlösung wieder erhält.

Durch Zusatz von starker Salzsäure kann man bei tiefen Temperaturen auch Hydrate des Chlorürs mit 4 und 6 Mol Wasser in blauen Kristallen abscheiden.

Die wichtigsten Chromverbindungen leiten sich vom sechswertigen Chrom ab.

Das Chrom(6)-Oxyd, Chromsäureanhydrid, fälschlich auch Chromsäure genannt,  $\text{CrO}_3$ , wird aus den konzentrierten Lösungen der Alkalichromate mittels starker Schwefelsäure in Gestalt von karmoisinroten Prismen gefällt, die an feuchter Luft zu einer stark sauren Flüssigkeit (wahrscheinlich Pyrochromsäure,  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}_2$ , enthaltend) zerfließen. Oberhalb des Schmelzpunktes ( $190^\circ$ ) geht das Trioxyd teilweise flüchtig, die Hauptmasse zerfällt aber in Chromoxyd und Sauerstoff. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, liefert  $\text{CrO}_3$  reinen Sauerstoff neben Chromisulfat. Die oxydierende Kraft ist sehr bedeutend, so daß beim Auftropfen von Alkohol oder Äther auf das Anhydrid Entzündung eintritt, desgleichen beim Darüberleiten von trockenem Ammoniakgas, wobei dieses zu Stickstoff verbrannt wird. Diese Reaktion läßt sich am besten so vorführen, daß man einen großen Kristall von Ammoniumbichromat mit der Bunsenflamme berührt. Unter Erglügen und hörbarem Rauschen schreitet die Zersetzung ohne weitere äußere Erhitzung durch die Masse fort, und der entwickelte Wasserdampf mit dem Stickstoff wirbelt graugrüne Flocken von Chromoxyd in die Luft nach dem Vorgang:  $\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

Verdünnter Alkohol wird in lebhafter Reaktion zum Aldehyd oxydiert:  $2\text{CrO}_3 + 3\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\text{OH} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CH}_3\cdot\text{CHO} + 3\text{H}_2\text{O}$ .

In essigsaurer oder schwefelsaurer Lösung dient  $\text{CrO}_3$  besonders zur Darstellung von Chinonen, unter denen das Anthrachinon wegen seiner Überführbarkeit in Alizarin große technische Bedeutung besitzt.

Auch die leuchtend gelbrote wässrige Lösung ist ein ausgezeichnetes Oxydationsmittel und wird unter Zusatz von Schwefelsäure zur Fällung der Zink-Kohle-Chromsäureelemente verwendet, weil sie den an der Kohle entwickelten Wasserstoff oxydiert und so die Polarisierung der Kohleelektrode verhindert.

Naszierender Wasserstoff reduziert die angesäuerten Lösungen zu Chromisalzen und weiterhin zu Chromosalzen.

Die Haut wird braun gefärbt unter Schrumpfung und späterer Erhärtung, worauf die Anwendung der Chromsäurelösungen in der Histologie zur Anfertigung von Dünnschnitten für die mikroskopische Untersuchung beruht.



Im Magen wirkt die Chromsäure wie auch ihre Salze als starkes Gift, doch warnt der stark saure ätzende Geschmack vor unfreiwilliger Vergiftung. Bei der sehr ausgedehnten Verwendung von Chrompräparaten in der Technik muß man wissen, daß alle Chromverbindungen, wenn sie in Staubform in die Nase gelangen, eine eigentümliche Zerstörung der Nasenseidewand und weiterhin der tiefer liegenden Organe veranlassen. Hierfür genügt schon die dauernde Beschäftigung mit chromgebeizten Geweben, wie sie bei Näherinnen vorkommt.

Um für Oxydationszwecke aus den Chromisulfatlösungen die Chromsäure zu regenerieren, ist die Überführung in Chromate zu umständlich, und man ist deshalb allgemein zur elektrolytischen Oxydation übergegangen. Diese läßt sich veranschaulichen, indem man eine Lösung von einigen Grammchen Chromsulfat in 100 ccm Wasser, mit 12 g Schwefelsäure angesäuert, in ein U-Rohr füllt und in den einen Schenkel einen Bleistab als Anode, in den anderen ein Platinblech als Kathode eintaucht. Mit 12 Volt Spannung läßt sich in ungefähr einer Stunde die Flüssigkeit an der Anode zu gelbroter Chromsäurelösung aufoxydieren.

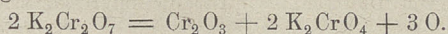
Die Salze der Chromsäure, die Chromate, gleichen nach der Formel den Sulfaten und sind auch vielfach mit diesen isomorph, wie das gelbe chromsaure Kalium,  $K_2CrO_4$ , und das gelbe chromsaure Natrium,  $Na_2CrO_4 + 10 H_2O$ , dem rhombischen Kaliumsulfat,  $K_2SO_4$ , und dem monoklinen Glaubersalz entsprechen. Auch sind Bleichromat (Chromgelb) und Baryumchromat wie die Sulfate dieser Metalle in Wasser unlöslich.

Die Darstellung der Chromate beruht, wie schon eingangs erwähnt wurde, auf der Oxydation von Chromoxyd bzw. Chromeisenstein beim Erhitzen an der Luft in Gegenwart alkalisch reagierender Stoffe, wie Soda oder Kalk. Zusatz von Salpeter oder Chlorat beschleunigt diesen Vorgang, kommt aber nur für analytische Zwecke in Betracht. Auch in wässriger Lösung kann man Chromoxyd zu Chromat oxydieren, wenn man den grünen Alkalichromiten Hypochlorite, Hypobromite, Wasserstoffperoxyd oder geschlämmtes Bleidioxyd zuzügt. Beim Eindampfen von Chromisulfat mit Salpetersäure und Chlorat wird gleichfalls Chromsäure gebildet.

Während nun bei den sauren Sulfaten der Übergang in die Pyrosulfate nur in der Hitze und bei Wasserausschluß erfolgt, gehen die gelben Chromate beim Ansäuern der wässrigen Lösung ohne weiteres in Pyrochromate über.

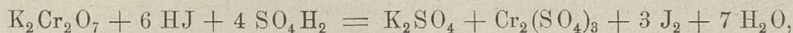
Diese Pyrochromate oder Bichromate, wie  $K_2Cr_2O_7$ , rotes chromsaures Kalium, und  $Na_2Cr_2O_7 + 2 H_2O$ , rotes chromsaures Natrium, werden vielfach auch Doppelchromate genannt, weil sie im Verhältnis zum Alkali doppelt so viel Chromsäure enthalten als die normalen gelben Chromate.

Das Kaliumbichromat,  $K_2Cr_2O_7$ , kristallisiert in großen, gelblichroten, asymmetrischen, dicken Tafeln aus der warmgesättigten, angesäuerten Lösung des normalen Chromats. Es schmilzt unterhalb Rotglut und zerfällt erst gegen  $900^\circ$  in kristallisiertes Chromoxyd, Sauerstoff und gelbes Chromat:





Die gelbrote, wässrige Lösung reagiert sauer, schmeckt metallisch bitter und enthält im gesättigten Zustande auf 100 Tle. Wasser bei 10° 8,5, bei 20° 13, bei 40° 29, bei 100° 102 Tle. Salz gelöst. Aus angesäuerter Jodkaliumlösung macht 1 Mol Bichromat 6 At. Jod frei nach der Gleichung:



worauf die Verwendung dieses Salzes als Urmaß in der Jodometrie beruht.

Natriumbichromat,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2 \text{H}_2\text{O}$ , wird neuerdings dem Kaliumbichromat vorgezogen, weil es billiger und in Wasser leichter löslich ist. Zur Darstellung wird Chromeisenstein mit Kalk und etwas Soda in rotierenden, mit Generatorgas geheizten Öfen bei starkem Luftzutritt unterhalb der Sinterungstemperatur schwach geglüht. Das entstandene Calciumchromat schließt man mit heißer Sodalösung auf, dampft das Filtrat vom kohlensauen Kalk ein und säuert mit 70 proz. Schwefelsäure an, worauf wasserfreies Natriumsulfat ausfällt.

Aus der Mutterlauge kristallisiert schließlich das sehr leicht lösliche Natriumbichromat.

Dieses wirkt stark oxydierend und vermag z. B. Glycerin in Gegenwart von wenig Wasser (60 Tle. Natriumbichromat, 12 Tle. Glycerin, 4 Tle. Wasser) beim Verreiben zu entzünden, wobei sehr voluminöses Chromoxyd entsteht.

Mischungen von Bichromaten mit Leim dienen in der Photographie wegen ihrer Lichtempfindlichkeit. An den belichteten Stellen entstehen unter Reduktion der Chromsäure dunkle Verbindungen von Chromoxyd oder Chromichromat mit der Leimsubstanz, die in Wasser nicht löslich sind.

Wird z. B. eine Metallplatte mit bichromathaltigen Eiweiß- oder Leimschichten überzogen und nach der Belichtung unter einem photographischen Negativ mit Wasser behandelt, so werden die nicht belichteten Stellen aufgelöst und dort das Metall für eine Tiefätzung freigelegt (Autotypie). Auf diese Weise kann man auch auf Papier mittels der durch Belichtung unlöslich gewordenen Teile ein Pigmentbild erzeugen, das als Ersatz für Silberkopien dient.

Zur quantitativen Fällung von Chromsäure eignet sich das auf Zusatz von Mercuronitratlösung ausfallende, in stark verdünnter Salpetersäure nicht lösliche, schön rote Merurochromat,  $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$ . Beim Glühen hinterbleibt das direkt wägbare Chromoxyd.

Beim Kochen mit wässriger Salzsäure werden die chromsauren Salze wie auch  $\text{CrO}_3$  unter Chlorentwicklung zu Chromichloridlösungen reduziert. Erhitzt man aber das Kaliumbichromat nur kurze Zeit bis zur Auflösung mit starker Salzsäure und läßt dann erkalten, so erhält man das chlorchromsaure Kalium,  $\text{ClCrO}_3\text{K}$ , auch Peligots Salz genannt, in großen, gelbroten Säulen, die mit reinem Wasser in Bichromat und Kaliumchlorid zerfallen, aus salzsäurehaltigem Wasser aber umkristallisiert werden können. Beim Erhitzen entweichen unter teilweiser Reduktion der Chromsäure Chlor und Sauerstoff. Konzentrierte Schwefelsäure entwickelt Chromylchlorid.



Chromylchlorid,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , stellt man bequemer dar aus einer Schmelze von 10 Tln. Kaliumchromat mit 6 Tln. Natriumchlorid, indem man diese nach dem Erkalten zerkleinert und allmählich 20 Tle. konzentrierter Schwefelsäure zufließen läßt. Nach Beendigung der ziemlich lebhaften Reaktion destilliert man bei  $120^\circ$  ab.

Das Chromylchlorid ist eine blutrote, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,91 bei  $10^\circ$  und dem Siedep.  $118^\circ$ , die auf Schwefel, Phosphor, Ammoniak, Alkohol usw. unter Entflammung einwirkt. Wird der Dampf, mit Wasserstoff gemischt, durch ein glühendes Rohr geleitet, so entsteht magnetisches Chromchromat. Geringe Mengen Chromylchlorid machen eine Wasserstoffflamme infolge der Ausscheidung von Chromoxyd leuchtend. Wasser spaltet in Salzsäure und Chromsäure.

**Überchromsäuren.** Während alkalische Chromitlösungen durch Wasserstoffperoxyd zu Chromaten oxydiert werden, wird in saurer Lösung Chromsäure vom Wasserstoffperoxyd unter Sauerstoffentwicklung zu Chromisalz reduziert. Zwischendurch tritt hierbei eine intensiv blaue Verbindung auf, die man in ätherischer Lösung längere Zeit beobachten kann. Hierzu überschichtet man eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Wasserstoffperoxydlösung mit Äther und gibt unter Umschütteln einen Tropfen Chromatlösung hinzu, worauf sich der Äther sofort intensiv blau färbt.

O. F. Wiede hat hieraus schöne, prachtvoll blaue Salze der Überchromsäure,  $\text{CrO}_5\text{H}$ , mit organischen Basen, wie Anilin, Pyridin, Chinolin, kristallisiert erhalten. Diese explodieren beim Erwärmen, bisweilen auch ohne erkennbare äußere Ursache sehr heftig und gehen in Berührung mit Wasser unter Sauerstoffentwicklung bzw. teilweiser Oxydation des Amins bald in Chromhydroxyd und Chromat über.

Die Struktur läßt sich unter Annahme von siebenwertigem Chrom nach der Formel  $\text{O}_3 \equiv \text{Cr} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{Me}$  deuten.

Mit Ammoniak liefert die blaue, ätherische Überchromsäurelösung das braune, kristallisierte Ammin,  $(\text{NH}_3)_3\text{Cr} \begin{matrix} = \text{O} \\ = \text{O} \\ = \text{O}_2 \end{matrix}$ , von dem aus die Triamminochromisalze,  $(\text{NH}_3)_3\text{CrX}_3$ , zugänglich sind. Ähnlich aufgebaut ist das unter der Einwirkung von Cyankalium aus der Überchromsäure entstehende Salz  $3 \text{KCN} \cdot \text{Cr} \begin{matrix} = \text{O} \\ = \text{O} \\ = \text{O}_2 \end{matrix}$ .

Einen anderen Typus von roten Perchromaten,  $\text{CrO}_8\text{Me}_3$ , stellte E. Riesenfeld aus alkalischen Chromatlösungen mittels Hydroperoxyd dar. Namentlich das Kaliumsalz zeichnet sich durch gute Kristallisierbarkeit und Beständigkeit aus. Die Struktur ist durch die Formel  $\text{O}_2 \equiv \text{Cr} = (\text{O}_2\text{H})_3$  auszudrücken. Beim Ansäuern entsteht zuerst die blaue Säure von Wiede, weiterhin unter Sauerstoffentwicklung Chromisalz.

**Molybdän, Mo,** Atomgewicht 96,0 (Sauerstoff = 16),

Wertigkeit 2, 3, 4, 5, 6 und 7,

Schmelzpunkt des technischen Metalles  $2390^\circ$ , spezifisches Gewicht des geschmolzenen Metalles 9,01, des kohlenstoffhaltigen 8,6.

**Vorkommen.** Molybdänsaures Blei,  $\text{MoO}_4\text{Pb}$ , auch Gelbbleierz oder Wulfenit genannt, findet sich meist in geringen Mengen auf Blei-



glanzgängen in Kärnten und an der Zugspitze. Wichtiger ist der Molybdänglanz,  $\text{MoS}_2$ , der auf Zinnerzgängen und Wolframitlagerstätten vorkommt, z. B. im sächsischen Erzgebirge, auf der schwedischen Insel Ekholmen, in Norwegen, ferner auf Pegmatitgängen in Maine, Nevada, Oregon, in Südastralien bei Nord-Yelta, in Neusüdwaes und Queensland. Letzteres liefert jährlich gegen 100 t Molybdänglanz, Neusüdwaes 20 bis 40 t, Norwegen etwa 30 t.

Der Molybdänglanz bildet lebhaft bleigrau glänzende, biegsame Blätter, die so weich sind wie Graphit und gleich diesem abfärben. Deshalb wurde er früher mit Graphit verwechselt und wie dieser Wasserblei genannt. Hierher stammt auch der Name Molybdän nach dem griechischen Wort  $\mu\lambda\upsilon\beta\delta\omicron\varsigma$  für Blei. Noch im 16. Jahrhundert diente der Molybdänglanz zum Schreiben auf Papier. Gegenwärtig wird die größte Menge auf Ferromolybdän für die Erzeugung von Molybdänstahl verarbeitet. Außerdem ist das molybdänsaure Ammonium ein viel gebrauchtes Reagens auf Phosphorsäure und wird noch zum Blaufärben von Glasuren, von Leder und Gummi verwendet.

### Gewinnung.

Das Metall läßt sich aus Molybdänglanz durch Zusammenschmelzen mit Kalk und Flußspat im elektrischen Ofen darstellen, wobei der Schwefel in Schwefelcalcium und Schwefeldioxyd übergeht (Muthmann und Weiß). Auch die Reduktion des Dioxyds mit Kohle oder des Chlorids im Wasserstoffstrom führt bei sehr hohen Temperaturen zum metallischen Molybdän. Dieses zeigt auf frischer Bruchfläche weißen Metallglanz, ist spröde und sehr schwer schmelzbar, verbrennt im Sauerstoffstrom bei Rotglut und wird von oxydierenden Säuren oder Schmelzen lebhaft angegriffen.

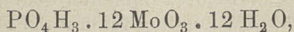
### Verbindungen.

Das Molybdän (6)-Oxyd, Molybdänsäureanhydrid,  $\text{MoO}_3$ , entsteht aus Molybdänglanz beim Rösten an der Luft oder beim Abdampfen mit Salpetersäure wie auch aus dem Ammonmolybdat durch Erhitzen unter Luftzutritt als farblose, blätterig kristalline Masse, die bei Rotglut schmilzt und als weißer Rauch verdampft.

In Wasser löst es sich kaum auf, wohl aber in Säuren und Alkalien.

Die Salze leiten sich von einer normalen, der Schwefelsäure und Chromsäure entsprechenden Säure  $\text{MoO}_4\text{H}_2$  ab, gehen aber in neutraler oder schwach saurer Lösung in sehr komplizierte Polymolybdate über. So ist z. B. das beim Einengen der ammoniakalischen Lösung auskristallisierende, käufliche Ammonmolybdat nach der Formel  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt. Nur aus dauernd stark alkalischen Lösungen kristallisieren die einfachen normalen Molybdate.

Entsprechend der Neigung zur Bildung von Polymolybdänsäuren entstehen auch mit anderen Säuren komplexe Verbindungen. Unter diesen ist wichtig die Phosphormolybdänsäure,





weil ihr Ammoniumsalz,  $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3 \cdot 12 \text{MoO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , aus verdünnt salpetersaurer Lösung von Ammoniummolybdat und einem beliebigen Phosphat als schön gelber, kristalliner Niederschlag ausfällt und sich somit zum Nachweis und zur qualitativen Bestimmung der Phosphorsäure sehr gut eignet, vorausgesetzt, daß die salpetersaure Molybdatlösung im Überschuß zugegen ist, da sich sonst leichter lösliche molybdänärmere Säuren bzw. Salze bilden. Ganz ähnlich der Phosphorsäure verhält sich hier die Arsensäure.

Zum Verständnis der komplizierten Molybdänsäuren, wie auch der später folgenden Wolframsäuren muß hier ein besonderer Abschnitt über die komplexen Säuren eingeschaltet werden.

**Komplexe Säuren.** Schon die Chromsäure neigt zur Bildung höher molekularer Chromate, indem beim Ansäuern der Lösungen die Monochromate, wie  $\text{CrO}_4\text{K}_2$ , in die Bichromate,  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ , übergehen, ohne daß ein saures Salz,  $\text{CrO}_4\text{H.K}$ , auftritt. Weiterhin entstehen aus den Bichromaten in stärker sauren Lösungen die Trichromate, wie  $\text{Cr}_3\text{O}_{10}\text{K}_2$ , und die Tetrachromate, wie  $\text{Cr}_4\text{O}_{13}\text{K}_2$ .

Bei der Molybdän- und bei der Wolframsäure überwiegt das Bildungsbestreben dieser komplizierteren Salze so sehr, daß die einfachen Molybdate,  $\text{MoO}_4\text{Me}_2$ , und die einfachen Wolframate,  $\text{WO}_4\text{Me}_2$ , nur in stark alkalischen Lösungen beständig sind. Treten noch andere Säuren hinzu, wie im oben erwähnten Fall die Phosphorsäure oder die Arsensäure, so entstehen Gebilde von überraschender Beständigkeit und sehr hochmolekularer Zusammensetzung.

Für den Chemiker ist sowohl dieses Streben zur Molekülvergrößerung als auch der Bau dieser Produkte zunächst rätselhaft; doch haben die theoretischen Vorstellungen von A. Werner und Miolati, gestützt durch die gründlichen Experimentalarbeiten von A. Rosenheim, befriedigende Aufklärung gebracht.

Weil die in Rede stehenden Verbindungen nach Bildungsweise und Verhalten übereinstimmen, nennt man sie gemeinsam Polysäuren, d. h. Säuren, die mehr als einen Säurerest im Molekül enthalten. Sind die Säurereste gleicher Natur, wie in den Polychromaten oder Polymolybdaten, so bezeichnet man diese Verbindungen als Isopolysäuren. Betheiligen sich aber am Aufbau verschiedene Säurereste, wie in den Phosphor- oder Arsenmolybdänsäuren, so nennt man sie Heteropolysäuren.

Man hat früher versucht, den Bau der Polysäuren aus der Valenzlehre abzuleiten, indem man annahm, daß, wie bei der Pyroschwefelsäure, der zweiwertige Sauerstoff die Verkettung der einzelnen Säurereste bewirkt, nach der Formel  $\text{HO}(\text{O}_2)\text{S}-\text{O}-\text{S}(\text{O}_2)\text{OH}$ ; aber man kommt so bei den höheren Polysäuren zu sehr komplizierten, kettenartigen Formeln, die nicht zu der Tatsache stimmen, daß in der Regel die hochmolekularen Gebilde viel beständiger sind und sich leichter bilden als die einfacheren, während doch mit wachsender Länge der von den Brückensauerstoffatomen gebildeten Ketten die Wahrscheinlichkeit der Entstehung und die Beständigkeit abnehmen müßten. Zudem sind diese Formeln ad hoc aufgestellt, durch nichts bewiesen und lassen keinen Zusammenhang finden mit den auch hierher gehörigen Halogeno- und Hydroxosäuren.

Diese, wie z. B. Kieselflußsäure, Zinnchloridchlorwasserstoff, Bleichloridchlorwasserstoff, Platinchloridchlorwasserstoff:  $\text{SiF}_6\text{H}_2$ ,  $\text{SnCl}_6\text{H}_2$ ,  $\text{PbCl}_6\text{H}_2$ ,



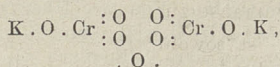
$\text{PtCl}_6\text{H}_2$ , bzw. Orthozinnsäure, Orthobleisäure, Orthoplatinsäure:  $\text{Sn}(\text{OH})_6\text{H}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_6\text{H}_2$ ,  $\text{Pt}(\text{OH})_6\text{H}_2$ , enthalten statt des Sauerstoffs der wasserärmeren Säuren, wie  $\text{SiO}_3\text{H}_2$ ,  $\text{SnO}_3\text{H}_2$ ,  $\text{PtO}_3\text{H}_2$ , Halogenatome bzw. Hydroxylgruppen in äquivalenter Zahl und entstehen durch Vereinigung der wasserärmeren Säuren mit Halogenwasserstoffsäuren bzw. mit Wasser, ebenso wie die Sauerstoffpolysäuren durch Vereinigung der Stammsäuren mit Säuremolekülen zustande kommen.

Eine brauchbare Theorie darf nicht bloß für einen Fall gelten, sondern sie muß eine gemeinsame Grundlage sein für möglichst alle verwandten Erscheinungen.

Zu einer solchen umfassenden Vorstellung gelangt man durch den einfachen, nüchternen Vergleich der Sauerstoffpolysäuren mit den Halogenosäuren. In diesen ist der Sauerstoff ersetzt durch Halogen, und zwar entweder vollständig, wie in den oben aufgezählten Fällen, oder nur teilweise, wie in den Oxyfluorotantalaten und -niobaten. Ein Halogenatom ist aber ein Säurerest ebenso gut wie die Reste der Sauerstoffsäuren  $\text{CrO}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{MoO}_4$ ,  $\text{WO}_4$  usw.

Treten nun diese an Stelle der Sauerstoffatome in den Stammsäuren oder verbinden sich die Säureanhydride  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  mit den Sauerstoffatomen der Stammsäuren zu den Säureresten  $\text{CrO}_4$  usw., dann haben wir offenbar die Sauerstoffpoly- und -heteropolysäuren vor uns. So entsteht aus dem Chromat  $[\text{CrO}_4]\text{K}_2$  das Bichromat  $[\text{O}_3\text{Cr}(\text{CrO}_4)]\text{K}_2$ , das Trichromat  $(\text{O}_2\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2)\text{K}_2$  und das Tetrachromat  $[\text{O}(\text{Cr}(\text{CrO}_4)_3)]\text{K}_2$ ; aus dem Wolframat  $[\text{WO}_4]\text{K}_2$  das Metawolframat  $[\text{O}(\text{W}(\text{WO}_4)_3)]\text{K}_2$ ; aus der Arsensäure  $[\text{AsO}_4]\text{H}_3$  die Trimolybdänarsensäure  $[\text{O}(\text{As}(\text{MoO}_4)_3)]\text{H}_3$  usw.

Diese Formeln stehen keineswegs im Widerspruch mit den aus der Valenzlehre abgeleiteten Pyro- oder Anhydridformeln; denn die Valenzen von Chrom und Sauerstoff verteilen sich innerhalb des Komplexes nach der Wertigkeit der Atome. So ist z. B. die Formel  $[\text{O}_3\text{Cr}(\text{CrO}_4)]\text{K}_2$  aufzulösen in die Valenzformel



die identisch ist mit der längst gebräuchlichen, auf Grund der Annahme eines Brückensauerstoffatoms entwickelten, alten Pyroformel.

Der Unterschied zwischen der alten und der neuen Auffassung vom Bau dieser Moleküle zeigt sich erst bei den höheren Gliedern von vier Säuregruppen an, indem diese nach der früheren Anschauungsweise in einer geraden, einfach dimensionalen Kette weiterwachsen, während die neue Theorie annimmt, daß von einem als Kern wirkenden Chrom oder sonstigen Metallatom aus die Zweige nach den vier Richtungen im Raume ausgehen und so einen räumlich abgeschlossenen, nicht einseitig verlängerten Komplex bilden.

Schematisch läßt sich zunächst ohne Berücksichtigung der Wertigkeit der Unterschied in der Anordnung der Metallatome und der sie verbindenden Sauerstoffatome folgenderweise darstellen:

Alte Auffassung:  $\text{MeO} \cdot \text{Me} \cdot \text{O} \cdot \text{Me} \cdot \text{O} \cdot \text{Me} \cdot \text{O} \cdot \text{Me}$ , neue Auffassung:  
 $\text{MeO} \cdot \text{Me} \cdot \text{O} \cdot \text{Me}$   
 $\text{MeO} \cdot \text{Me} \cdot \text{O} \cdot \text{Me}$

Während die erstere unbegrenzt lange, aber vom kinetischen Standpunkte aus mit wachsender Länge immer unwahrscheinlichere Ketten voraussetzt, beschränkt die neue Theorie die Möglichkeit der Komplexbildung zunächst auf die Vereinigung von fünf Säuremolekülen, weil dann die vier Sauerstoffatome der Stammsäure  $[\text{MeO}_4]\text{H}_2$  durch  $\text{MeO}_4$ -Gruppen ersetzt sind.

Nun beweisen aber die Polymolybdänsäure  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_6$ , die Parawolframsäure  $\text{W}_{12}\text{O}_{41}\text{H}_{10}$  und die Phosphor- bzw. Arsenmolybdänsäure, daß noch viel mehr Säuremoleküle zu einer Polysäure sich kondensieren können, und es fragt sich, wie eine solche Erweiterung des Bauplans möglich ist.



Hierfür kommt zunächst in Betracht die Gleichwertigkeit der Reste  $\text{Mo}_2\text{O}_7$ ,  $\text{W}_2\text{O}_7$ , also der Pyrosäurereste mit den einfachen Säureresten  $\text{MoO}_4$ ,  $\text{WO}_4$ . Treten erstere an Stelle der Sauerstoffatome in die Stammsäure, so können nicht nur 4, sondern auch 8 Metallatome neben dem Zentralatom im Komplex vereinigt werden.

Aber auch diese Erweiterung genügt nicht, um die Existenz der besonders beständigen 12-Molybdänphosphorsäure sowie der 12-Molybdänarsensäure und der analogen Wolframphosphor- bzw. -arsensäuren zu erklären.

Hier ist nun entscheidend der besonders von A. Rosenheim mit der Leitfähigkeitsbestimmung, der Neutralisierungszahl und mit den Guanidiniumsalzen geführte Nachweis, daß diese Säuren bzw. ihre Salze bisher falsch formuliert worden sind. Diese Säuren sind nämlich nicht dreibasisch, sondern siebenbasisch, entsprechend den Formeln  $[\text{As}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]\text{H}_7$  bzw.  $[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]\text{H}_7$ , oder für die gelben Ammoniumsalze  $[\text{As}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]\text{H}_4(\text{NH}_4)_3$  bzw.  $[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]\text{H}_4(\text{NH}_4)_3$ .

Danach leiten sich diese Heteropolysäuren ab von den Stammsäuren  $[\text{PO}_6]\text{H}_7$  bzw.  $[\text{AsO}_6]\text{H}_7$ , die zwar als solche nicht bekannt sind, aber ohne Änderung der Valenz von Phosphor bzw. Arsen aus den bekannten Säuren  $[\text{PO}_4]\text{H}_3$  bzw.  $[\text{AsO}_4]\text{H}_3$  durch Anlagerung von Wasser hervorgehen können. Für diese Möglichkeit spricht die Erwärmung der niederen Hydrate beim Lösen in Wasser. Daß sie erst beständig werden, wenn der Sauerstoff ganz oder teilweise durch  $\text{Mo}_2\text{O}_7$ - oder  $\text{W}_2\text{O}_7$ -Reste ersetzt wird, ist nur die natürliche Folge der sauren Natur dieser Reste. Ebenso wie die einfachen Molybdän- oder die Wolframsäuren ungleich viel stärkere Säuren sind als das Wasser, werden sie auch die Säurenatur eines Komplexes entschieden mehr erhöhen können, als das Wasser dies vermag.

Von mehreren einfachen Säuren kennt man aber auch die Hydrate, und ihre Salze leiten sich von solchen ab, wie z. B. die Stannate,  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{H}_2$ , die Plumbate,  $[\text{Pb}(\text{OH})_6]\text{H}_2$ , die Platinate,  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{H}_2$ , die Perjodate,  $[\text{JO}_6]\text{H}_5$ , die Tellursäure,  $[\text{Te}(\text{OH})_4\text{O}_2]\text{H}_2$ . Von der Überjodsäure leiten sich ab die 6-Molybdän-Überjodsäure,  $[\text{J}(\text{MoO}_4)_6]\text{H}_5$ , und die 6-Wolfram-Überjodsäure,  $[\text{J}(\text{WO}_4)_6]\text{H}_5$ , desgleichen von der Tellursäure die 6-Molybdän-Tellursäure,  $[\text{Te}(\text{MoO}_4)_6]\text{H}_6$ .

Der hypothetischen Orthokieselsäure,  $[\text{SiO}_6]\text{H}_8$ , entsprechen die sehr beständigen Heteropolysäuren  $[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]\text{H}_8$  und  $[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]\text{H}_8$ , der Orthoborsäure die Borwolframsäure,  $[\text{B}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]\text{H}_6$ .

Wenn die Stammsäure den höchsten Grad der Sauerstoffbeladung erreicht hat, dann nennt man die sich von ihr ableitenden Polysäuren solche der Grenzzahlen.

Sind darin alle Sauerstoffatome durch Säurereste ersetzt, dann sind die Grenzzahlen als gesättigte zu bezeichnen, wie z. B. in den eben angeführten Beispielen und in den 12-Molybdän- bzw. 12-Wolframphosphaten oder -arseniaten. Sind weniger Säurereste vorhanden, so liegen ungesättigte Grenzzahlen vor, wie z. B. in der 10-Molybdänarsensäure,  $[\text{As}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_5\text{O}]\text{H}_7$ .

Entfaltet das Zentralatom der Stammsäure nicht die höchste Basizität, wie z. B. in der 3-Molybdänarsensäure,  $[\text{As}(\text{MoO}_4)_3\text{O}]\text{H}_3$ , so handelt es sich um eine ungesättigte Reihe.

Für die späteren Betrachtungen über anorganische Strukturlehre ist besonders wichtig die Feststellung, daß die Stammsäuren außer dem Zentralatom 4 oder 6, aber niemals 5 oder 7 Sauerstoffatome enthalten können.

Es ist demnach gelungen, die Polysäuren auf die Hydrate der Stammsäuren zurückzuführen, indem deren Sauerstoffatome mehr oder weniger vollständig durch Säurereste ersetzt werden, ebenso wie in den



Halogenosäuren Halogenatome und in den Hydroxosäuren Hydroxylgruppen an Stelle des Sauerstoffs treten können.

Die treibende Kraft liegt, wie sich später zeigen wird, in dem Bestreben der Atome und Atomgruppen, den um ein gegebenes Zentrum verfügbaren Raum möglichst vollkommen auszufüllen. Je vollkommener und lückenfreier diese Anordnung erreicht wird, um so beständiger sind die molekularen Gebilde (s. auch bei Überchlorsäure und bei Salpetersäure).

#### Weitere Molybdänverbindungen.

Erwärmt man  $\text{MoO}_3$  im Chlorwasserstoffgas auf 150 bis  $200^\circ$ , so sublimiert eine sehr flüchtige Verbindung,  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$ , in farblosen Kristallen.

Durch schwaches Glühen im Wasserstoffstrome wird das farblose Trioxyd zum blauvioletten, kupferglänzenden Dioxyd,  $\text{MoO}_2$ , reduziert. Verbindungen dieses niedrigeren Oxyds mit hydratischer Molybdänsäure treten als tiefblaue, amorphe Fällungen oder kolloide Lösungen auf, wenn man schwach angesäuerte Molybdatlösungen mit Reduktionsmitteln, wie Zink oder schwefliger Säure bzw. organischen Stoffen, wie Zucker (namentlich am Lichte), behandelt.

Raucht man eine Molybdänverbindung oder ein molybdänhaltiges Erz mit konzentrierter Schwefelsäure im offenen Schälchen ab, so tritt nach dem Erkalten an feuchter Luft oder schneller beim Anhauchen eine sehr charakteristische blaue Färbung auf.

Halogenverbindungen des Molybdäns sind in großer Zahl bekannt.

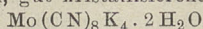
Die sechswertige Oxydationsstufe ist vertreten im Molybdänhexafluorid,  $\text{MoF}_6$ , das O. Ruff aus dem Metall und freiem Fluor als farblose, kristalline Substanz vom Schmelzp.  $+17^\circ$  und dem Siedep.  $+35^\circ$  darstellte, ferner in den gleichfalls farblosen Oxyfluoriden,  $\text{MoOF}_4$  und  $\text{MoO}_2\text{F}_2$ , desgleichen im Oxychlorid,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ .

Fünfwertig ist das Molybdän in dem aus dem Metall und Chlorgas entstehenden, grünschwarzen, kristallinen Pentachlorid,  $\text{MoCl}_5$ , das bei  $194^\circ$  schmilzt und bei  $268^\circ$  siedet. Die Dichte des dunkelroten Dampfes entspricht der angenommenen Formel.

Dreiwertiges Molybdän tritt im Trichlorid,  $\text{MoCl}_3$ , auf, das durch Reduktion des Pentachlorids mittels Wasserstoff als dunkelrotes, dem roten Phosphor täuschend ähnliches Produkt entsteht. Beim Erhitzen erfolgt Zerfall in das braune Tetrachlorid,  $\text{MoCl}_4$ , und das gelbe, sehr schwer flüchtige Dichlorid,  $(\text{MoCl}_2)_3$ , dessen polymere Natur daraus folgt, daß Silbernitrat nur  $\frac{1}{3}$  des Chlors fällt und durch andere Säuren Salze vom Typus  $\text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{X}_2$  entstehen. Aus der alkalischen Lösung wird durch Essigsäure das lichtgelbe Chlormolybdänhydroxyd,  $\text{Cl}_4 \cdot \text{Mo}_3(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , gefällt.

Von den Sulfiden des Molybdäns ist der Molybdänglanz,  $\text{MoS}_2$ , schon eingangs besprochen worden. Von derselben Zusammensetzung ist der aus salzsauren Molybdänsäurelösungen durch Schwefelwasserstoff allmählich ausfallende, dunkle Niederschlag. Alkalische Molybdatlösungen geben beim Sättigen mit Schwefelwasserstoff sehr schön gefärbte Sulfomolybdate, wie z. B. das in prachtvoll blutroten Kristallen mit grünem Glanz sich ausscheidende Ammoniumsulfomolybdat,  $\text{MoS}_4(\text{NH}_4)_2$ . Mit Schwefel gesättigte Ammoniumpolysulfidlösung liefert glänzend rabenschwarze Kristalle von hexasulfomolybdänsaurem Ammonium,  $\text{MoS}_6\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , dessen Struktur wahrscheinlich der Formel  $\text{S}_3 \equiv \text{Mo}-\text{S}_3-\text{NH}_4$  mit siebenwertigem Molybdän und einer Trisulfidgruppe entspricht (K. A. Hofmann).

Besonders eigentümlich ist nach der Zahl der direkt an das Metall gebundenen Gruppen die gelbe Cyanomolybdänsäure,  $\text{Mo}(\text{CN})_8\text{H}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , sowie ihre gleichfalls gelben, gut kristallisierenden Salze, z. B.





(A. Rosenheim). Schüttelt man Molybdatlösung mit Cyankalium und Natrium-amalgam, so kristallisieren die prächtig rosenroten Salze  $[\text{MoO}_2(\text{CN})_4]\text{K}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  und  $[\text{MoO}_2(\text{CN})_4]\text{Na}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (K. A. Hofmann).

Die Affinität des Molybdäns zum Kohlenstoff kommt auch zur Geltung in dem außerordentlich harten, metallglänzenden Carbid  $\text{Mo}_2\text{C}$  und im Molybdänhexacarbonyl,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , das aus feinverteiltem Molybdän und Kohlenoxyd von 200 Atm. Druck bei  $200^\circ$  in Form von farblosen, leicht sublimierbaren Kristallen entsteht.

### Wolfram, W,

Atomgewicht 184,0 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 2 bis 6.

Schmelzpunkt  $3000^\circ$ , spezifisches Gewicht 18,71, spezifische Wärme 0,036.

**Vorkommen.** Neben dem Scheelit,  $\text{WO}_4\text{Ca}$ , und dem Scheelbleispat,  $\text{WO}_4\text{Pb}$ , findet sich als Wolframmineral der Wolframit,  $\text{WO}_4 : (\text{Mn}, \text{Fe})$ , auf Zinnerzgängen sowie in den daraus hervorgegangenen eluvialen Seifen, wobei das hohe spezifische Gewicht von 7,5 und die außerordentliche Beständigkeit letztere Ansammlungsweise von Wolframit begünstigen.

In Deutschland bzw. Österreich kommen hier in Betracht die Zinnerzgänge des Erzgebirges bei Schlaggenwald, Zinnwald und Sadisdorf mit einer jährlichen Produktion von insgesamt 130 bis 240 t. In England werden jährlich 280 t, in Kolorado 1000 bis 1650 t, in Queensland 870 bis 1000 t, in Argentinien 800 t, in Portugal fast 1000 t gefördert.

Die Weltproduktion an Wolframerzen schwankte in den Jahren 1905 bis 1912 zwischen 4000 und 7000 t pro Jahr.

**Verwendung.** Die größte Menge der Wolframerze wird für die Darstellung von Wolframstahl, Spezialstahl genannt, verbraucht, der wegen seiner außerordentlich hohen Härte zu Messern (zum Glasschneiden), Spitzen für Drehspindeln und Stahlbohrer gebraucht wird. Diese Wolframstähle, z. B. der Rapidstahl mit 7 bis 9 Proz. Wolfram und 2 bis 3 Proz. Chrom, werden zum Unterschied vom gewöhnlichen Kohlenstoffstahl auch bei beginnender Glut nicht enthärtet und ermöglichen dadurch das Schneiden und Bohren von erhitztem Eisen.

In neuester Zeit wird Wolfram auch in zunehmendem Maße als Material für Glühlampendrähte verwendet.

### Darstellung von Wolframmetall.

Durch Reduktion von Wolframtrioxyd mit Aluminium und Umschmelzen im elektrischen Vakuumofen kann man das Metall in weißglänzenden Stücken von der Härte 6,5 bis 7,5 erhalten (L. Weiß). An der Luft, sowie gegen Säuren, auch gegen Königswasser und Laugen, ist das Wolfram sehr beständig. Beim Abbrauchen mit Schwefelsäure oder beim Schmelzen mit Alkalien, sowie beim Glühen im Sauerstoffstrom entsteht das Trioxyd  $\text{WO}_3$  bzw. dessen Alkalisalze. Auch ein Gemisch von Flußsäure und Salpetersäure wirkt oxydierend auf das Metall.

Für die Glühlampenindustrie muß das Metall besonders rein sein, um möglichst hohe Temperaturen zu vertragen, da ja die Lichtaussendung im potenzierten Maße mit der Temperatur steigt. Hierzu reduziert man das



Trioxyd bei 1000° durch feuchten Wasserstoff zum braunen Dioxyd,  $\text{WO}_2$ , destilliert dieses im Chlorstrome als gelbes Oxydichlorid,  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$ , und reduziert das daraus abgeschiedene, reine Trioxyd im trockenen Wasserstoff bei 1200° zu grauem, kristallinem Metallpulver. Dieses preßt man zu Stäben und sintert diese bei 2500° in einer Wasserstoffatmosphäre. Das noch immer sehr spröde Material wird bei Glühhitze durch Walzen, Hämmern, Ziehen unter allmählicher Umorientierung der einzelnen Kristallite schließlich in silberweißen, festen, zähen und elastischen Wolframdraht umgearbeitet.

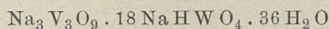
Neuerdings ist es der Firma J. Pintsch gelungen, die aus pulverigem Wolfram und einigen Prozenten Thorhydroxyd gepreßten Fäden dadurch zu metallisieren, daß man sie mit mäßiger Geschwindigkeit durch ein räumlich begrenztes Gebiet von 2400 bis 2600° hindurchzieht, wobei schließlich der Faden in einer Ausdehnung von vielen Metern zu einem äußerst langgestreckten, einheitlichen Wolframkristall umgewandelt wird. Seitdem man so gelernt hat, aus dem anfangs pulverigen, kaum schmelzbaren Metall elastische dünne Fäden herzustellen, verdrängt die Wolframdrahtlampe alle anderen Metallfadenlampen, weil sie für gleichen Leuchteffekt weniger Strom verbraucht als diese.

### Verbindungen.

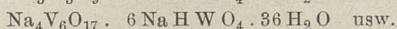
Das beständigste Oxyd, Wolfram (6)-Oxyd, Wolframsäureanhydrid,  $\text{WO}_3$ , ist ein gelbes, glühbeständiges Pulver, das sich in Wasser und Säuren nicht löst, aber von Ammoniakwasser oder Alkalilaugen unter Bildung von löslichen Wolframatn aufgenommen wird.

Außer den normalen Salzen, wie  $\text{WO}_4\text{K}_2$ , sind besonders wichtig die Parawolframate, wie z. B.  $\text{W}_{12}\text{O}_{41}\text{K}_{10} + 11\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{W}_{12}\text{O}_{41}\text{Na}_{10} + 28\text{H}_2\text{O}$ , die man durch Sättigen warmer Laugen mit gefällter hydratischer Wolframsäure oder aus den Schmelzen mit Alkalicarbonaten durch Kristallisieren gewinnt. Beim Kochen der Lösung von Parawolframatn mit der Säure entstehen die Metawolframate, wie z. B.  $\text{W}_4\text{O}_{13}\text{K}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{W}_4\text{O}_{13}\text{Na}_2 + 10\text{ Wasser}$ .

Ähnlich wie die Molybdänsäure liefert auch die Wolframsäure sehr mannigfaltige komplexe Säuren, z. B. mit Phosphorsäure eine 12-Wolframsäurephosphorsäure,  $\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ , mit Kieselsäure eine 12-Wolframsäurekieselsäure,  $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ , mit Jodsäure eine 6-Wolframsäurejodsäure,  $\text{H}_7[\text{J}(\text{WO}_4)_6]$ , mit Borsäure eine 12-Wolframsäureborsäure,  $\text{H}_9[\text{B}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ . An Stelle des Bors kann auch dreiwertiges Eisen treten, z. B. in dem hellgelben Ammonium-6-Wolframsäureferriit,  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_5[\text{Fe}(\text{WO}_4)_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Sehr kompliziert sind die Vanadinsäurewolframate zusammengesetzt, wie z. B.



oder



Durch Reduktion im Wasserstoffstrome bei beginnender Rotglut geht  $\text{WO}_3$  in das dunkelbraune Dioxyd,  $\text{WO}_2$ , über. Verbindet sich dieses mit hydratischer Wolframsäure, so entsteht wie bei der Molybdänsäure ein tiefblaues, intermediäres Oxyd, z. B. in der Weise, daß frisch-gefällte Wolframsäure mit Zink und Salzsäure behandelt wird.

Die wegen ihres prächtigen Metallglanzes und ihrer intensiven bunten Farben wertvollen Wolframbronzen enthalten gleichfalls das Dioxyd, verbunden mit Wolframsäure und mit Natron. Diese werden durch teilweise Reduktion von Natriumwolframatn in der Schmelzhitze



mittels Wasserstoff oder auch mittels Zinn, sowie durch Elektrolyse an der Kathode gewonnen, z. B. blaue Bronze,  $\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ , purpurrote Bronze,  $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$ , rotgelbe Bronze,  $\text{Na}_4\text{W}_5\text{O}_{15}$ , goldgelbe Bronze,  $\text{Na}_5\text{W}_6\text{O}_{18}$ .

Unter den Halogenverbindungen bietet zunächst Interesse das Wolframhexachlorid,  $\text{WCl}_6$ , das aus dem Metall und Chlorgas bei dunkler Rotglut unter Erglühen entsteht. Es bildet ein schwarzviolett, kristallines Sublimat vom Schmelzp.  $275^\circ$  und dem Siedep.  $347^\circ$ . Die Dichte des dunkelbraunen Dampfes entspricht der angegebenen Formel.

Das Pentachlorid,  $\text{WCl}_5$ , entsteht aus dem Hexachlorid beim Erhitzen im Wasserstoffstrom in Form von glänzend-schwarzen Nadeln, die bei  $248^\circ$  schmelzen und bei  $276^\circ$  siedend. Der Dampf ist grünlichgelb gefärbt, seine Dichte stimmt auf  $\text{WCl}_5$ .

Stärkere Reduktion führt zum Tetrachlorid und schließlich zum Dichlorid. Wolframhexafluorid,  $\text{WF}_6$ , von Ruff aus dem pulverigen Metall und freiem Fluor dargestellt, ist ein farbloses Gas, das ungefähr sechsmal schwerer als Luft ist, bei  $19,5^\circ$  flüssig wird und bei  $2^\circ$  zu einer schneeähnlichen Masse erstarrt.

Reduziert man Kaliumwolframat mit Salzsäure und Zinn bei ungefähr  $50^\circ$ , bis die Färbung von Blau durch Violett, Rotbraun nach Dunkelgelbgrün übergegangen ist, und sättigt dann mit Chlorwasserstoff, so kristallisiert ein gelbbraunes Salz,  $\text{W}_2\text{Cl}_9\text{K}_3$ , mit dreiwertigem Wolfram. Das analoge Rubidiumsalz ist grüngelb, das Cäsiumsalz gelb gefärbt (O. Olsson).

Hieraus entsteht durch überschüssiges Cyankalium das gelbe komplexe Cyanid  $[\text{W}(\text{CN})_8]\text{K}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , das durch Oxydationsmittel in das hellgelbe Salz  $[\text{W}(\text{CN})_8]\text{K}_3$  übergeht.

Von besonderem Interesse sind diese Cyanide des Wolframs wie auch die des Molybdäns, weil sie acht Cyangruppen am Metallatom gebunden enthalten, während sonst die Zahl sechs als Grenzwert für die Cyano-, Chloro- und Fluorosäuren gilt. Siehe später in dem Kapitel über Stereochemie der anorganischen Verbindungen.

Mit Kohle oder mit Kohlenoxyd bei hoher Temperatur bildet das Wolfram die metallisch grauen Carbide  $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\text{WC}$  und  $\text{W}_3\text{C}_4$ .

Die Sulfide und Sulfosalze des Wolframs sind viel unbeständiger und weniger charakteristisch als die entsprechenden Molybdänverbindungen.

## Uran, U,

Atomgewicht 238,2 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 3, 4 und 6.

Spezifisches Gewicht 18,7.

**Vorkommen.** Abgesehen von den spärlich vertretenen Urankalk- bzw. Urankupferphosphaten, nämlich dem Kalkuranglimmer und dem Kupferuranglimmer, ist das Uranpecherz, auch Pechblende genannt, das technisch wichtigste Uranmineral. Einige Niobate und Titanate der seltenen Erden, wie Euxenit, Samarskit und Polykras, enthalten nennenswerte Mengen Uran. Im Monazit finden sich nur etwa 0,4 Proz. Uran, was aber bei der Massenverwendung dieses Minerals für die Glühlichtindustrie immerhin in Betracht kommt. Der Karnotit, ein Uranvanadinat mit fast 23 Proz. Uran, wird neuerdings in Nordamerika auf Uran verarbeitet.

Das Uranpecherz,  $(\text{UO}_2)_2(\text{U}, \text{Pb})_3$ , bildet meist derbe, glänzend-schwarze, bisweilen nieren- und schalenförmige Ausscheidungen auf Kobalt- und Nickelerzgängen oder in zinnerzführenden Graniten. Die



Gegenwart von Flußspat spricht für die Bildung aus sehr heißen Exhalationen. Der wichtigste Fundort ist Joachimstal in Böhmen, daneben kommen in Betracht Cornwall, Kolorado, Deutsch-Ostafrika (Bezirk Morogoro).

Die angegebene Formel für das Uranpecherz entspricht nur annähernd der wirklichen Zusammensetzung; denn stets finden sich neben Blei und Uran auch Eisen, Wismut und seltene Erden. In dem verwandten norwegischen Bröggerit ist Thorium zu mehreren Prozenten enthalten, so daß dieses Mineral, wie der durch Verwitterung daraus entstandene Cleveit, auch als Thoriummineral gelten darf. Die gewöhnlichen derben Uranpecherze enthalten 20 bis 30 Proz. Beimengungen an anderen Oxyden, außerdem auch noch Stickstoff und Helium.

Die komplizierte Zusammensetzung der Pechblende kann nicht mehr wundernehmen, seit man weiß, daß das Uran im radioaktiven Selbstzerfall in eine Reihe anderer Elemente übergeht, unter denen das Blei und wohl auch die seltenen Erden die Schlußglieder bilden (s. im Kapitel über radioaktive Stoffe).

Das Uran läßt sich am reinsten darstellen durch Glühen des Chlorürs mit Natrium in einem verschlossenen Eisenzylinder. Die Reduktion mit Kohle bei hoher Temperatur führt zu einem Carbid  $\text{UC}_2$ . Metallisches Uran sieht ähnlich aus wie Eisen, ist aber viel schwerer und verbrennt beim Glühen an der Luft mit starker Lichtentwicklung zum Oxyduloxyd  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Unter Luftabschluß läßt sich das Uran bei Weißglut zum Schmelzen bringen.

**Verwendung.** Uran(6)-Oxyd,  $\text{UO}_3$ , färbt Glasflüsse intensiv gelb mit grüner Fluoreszenz; bei den hohen Temperaturen des Porzellanofens scheidet sich das schön braunschwarz färbende Oxyduloxyd  $\text{U}_3\text{O}_8$  ab.

### Verbindungen.

Uranocarbide und metallisches Uran sind ausgezeichnete Katalysatoren für die Synthese des Ammoniaks aus Stickstoff und Wasserstoff.

Uran(6)-Oxyd, Uranioxyd, Uransäureanhydrid,  $\text{UO}_3$ , hinterbleibt beim Erhitzen des Nitrats oder der Verbindungen mit anderen flüchtigen Bestandteilen an der Luft als rotgelbes Pulver, das in starker Glut Sauerstoff verliert und in Uranoxyduloxyd,  $\text{U}_3\text{O}_8$ , übergeht. Wird das Nitrat nur so weit erwärmt, als zur Austreibung der Salpetersäure erforderlich ist, so hinterbleibt beim Auswaschen mit Wasser die rein gelbe Uransäure  $\text{UO}_4\text{H}_2$ .

Die beständigen Uranate leiten sich, ähnlich den Bichromaten, von der Diuransäure ab, wie z.B. das Natriumdiuranat,  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ .

Diuranate entstehen auch beim Fällen von Uransulfat- oder Urannitratlösungen mit Laugen oder Ammoniak als sehr wenig lösliche, gelbe, amorphe Niederschläge. Kohlensäure Alkalien und Ammoniumcarbonat im Überschuß bilden lösliche urankohlensäure Salze, wie  $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  oder  $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{CO}_3$ , die eine Trennung des

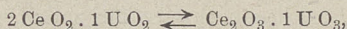


Urans von der Tonerde, dem Eisen und den meisten seltenen Erden ermöglichen.

Wird eine verdünnte Lösung von Urannitrat mit verdünnter Kalilauge gefällt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so entsteht ein gelber, schwach saurer Niederschlag, der beim Durchleiten von Luft und Erwärmen mit Kaliumcarbonatlösung das schön lebhaft karminrote, kristalline Kaliumuranrot liefert. Dieses wie das analoge, aber dunkler gefärbte Ammoniumuranrot leiten sich nach V. Kohlschütter von der Persulfoparauransäure,  $(\text{HO} \cdot \text{UO}_3)_4 : \text{U} \begin{smallmatrix} \text{— OH} \\ \text{— S. SH} \end{smallmatrix}$ , ab, und zwar das erste gelbe Produkt als saures Salz  $(\text{KO} \cdot \text{UO}_3)_4 : \text{U} \begin{smallmatrix} \text{— OH} \\ \text{— S. SH} \end{smallmatrix}$ , das Uranrot durch weitere Alkalibindung als  $(\text{KO} \cdot \text{UO}_3)_4 : \text{U} \begin{smallmatrix} \text{— OH} \\ \text{— S. SK} \end{smallmatrix}$ .

Glüht man  $\text{UO}_3$  oder  $\text{U}_3\text{O}_8$  im Wasserstoffstrom, so hinterbleibt  $\text{UO}_2$  als zimtbraunes, pyrophorisches Pulver oder, bei hoher Temperatur dargestellt, als rötlich metallglänzende kristalline Substanz. Durch Reduktion mit Kohle entstehen eisengraue Nadeln von  $\text{UO}_2$ . Glüht man Natriumuranat längere Zeit mit geschmolzenem Magnesiumchlorid, dann erhält man  $\text{UO}_2$  in Gestalt von glänzendschwarzen Würfeln.

Ein Gemisch von Cer- und Uransalz hinterläßt in der Magnesiumchloridschmelze das dunkelblaue kristalline Doppeloxyd  $2\text{CeO}_2 \cdot 1\text{UO}_2$ , das in hydratischer Form sich bildet, wenn man Cero- und Uransalzlösungen mit überschüssiger Lauge fällt. Der zunächst lehmfarbige gequollene Niederschlag geht nach wenigen Minuten in ein schweres tiefblaues Pulver von der Zusammensetzung  $2\text{CeO}_2 \cdot 1\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  über. Die eigenartige, tiefblaue Farbe dieser Verbindung beruht nicht auf den Einzelfärbungen der Komponenten, sondern sie ist rein konstitutiver Natur und wird bedingt durch die Gegenwart zweier leicht auswechselbarer Oxydationsstufen im selben Molekül nach dem Schema:



wie ja auch sonst die konstitutive Färbung anorganischer Verbindungen auf der Fähigkeit der Bestandteile, ihre Oxydationsstufe unter der Einwirkung der Lichtschwingungen auszuwechseln, beruhen dürfte. Beispiele ähnlicher Art sind das vollkommen lichtabsorbierende schwarze  $\text{U}_3\text{O}_8 = 2\text{UO}_3 \cdot \text{UO}_2$ , die Mennige,  $\text{PbO}_2 \cdot 2\text{PbO}$ , das Molybdänblau, das Wolframblau und die Wolframbronzen, das Eisenschwarz,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ , das Berlinerblau, die Tinten usw. (s. bei Eisen) (K. A. Hofmann).

**Uranyl- und Uranosalze.** Vom Urantrioxyd und vom Dioxyd leiten sich auch sehr charakteristische Salze ab, in denen diese Oxyde als Basen wirken.

Uranylnitrat,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , kristallisiert aus den salpetersauren Lösungen der Oxyde oder der Pechblende in großen, gelben, grün fluoreszierenden Prismen, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen.

Dieses Salz wie das entsprechende Sulfat  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und das Uranylacetat,  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , dienen als Sensibilisatoren in der Photochemie und zur maßanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure, weil in Gegenwart essigsaurer Salze unlösliches Uranylphosphat gefällt wird. Ein Überschuß an Uransalz über das Verhältnis  $\text{U}_1 \cdot \text{P}_1$



hinaus wird an der intensiv braunroten Färbung mit Ferrocyankaliumlösung erkannt.

Reduziert man Uranylsalze mit Zink und verdünnten Säuren, so entstehen die grünen Uranosalze. Von diesen ist das in Wasser schwer lösliche Oktohydrat des Uranosulfats,  $U(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$ , mit dem Thoriumsulfat isomorph. Auch die Fällbarkeit mittels Oxalsäure und die Bildung zahlreicher Doppeloxalate erinnert auffallend an das nach dem Atomgewicht dem Uran am nächsten stehende Thorium.

### Uranhalogenverbindungen.

Beim Verbrennen von Uran im Chlorgas oder beim Glühen eines Gemenges von Uranoxydul mit Kohle im Chlorstrom entstehen das dunkelgrüne, mit rotem Dampf sublimierbare Tetrachlorid,  $UCl_4$ , und das leichter flüchtige, braune Nadeln bildende Pentachlorid,  $UCl_5$ .

Das Hexafluorid,  $UF_6$ , stellte O. Ruff dar aus dem Uranpentachlorid und Fluor sowie aus metallischem Uran oder Urancarbid mit Fluor. Das hierzu am besten verwendbare Urancarbid,  $UC_2$ , wird im Vakuumofen aus  $UO_2$  und Zuckerkohle bei  $2400^0$  gewonnen. Das Hexafluorid bildet schwach gelbliche, monokline, an der Luft rauchende, sehr flüchtige Kristalle vom Siedep.  $55^0$ . Die Dampfdichte entspricht der einfachen Formel  $UF_6$ . Wasser löst leicht mit gelbgrüner Farbe zu Uranylfluorid,  $UO_2F_2 \cdot nH_2O$ . Da Uranpentachlorid sowohl mit freiem Fluor als auch mit Fluorwasserstoff das Hexafluorid, im letzteren Falle neben  $UF_4$  bildet, ist anzunehmen, daß das sogenannte Pentachlorid eine Verbindung von  $UCl_4$  mit  $UCl_6$  sei.

Urantrichlorid,  $UCl_3$ , erhielt A. Rosenheim durch Reduktion des Tetrachlorids mit reinem Wasserstoff als dunkelrote Nadeln. Die purpurrote salzsaure Lösung konnte auch elektrolytisch gewonnen werden. Konzentrierte Schwefelsäure fällt rote Kriställchen des sauren Sulfats  $U(SO_4)_2H$ .

## VII. Gruppe:

**Mangan, Mn,** Atomgewicht 54,93 (Sauerstoff = 16),

Wertigkeit 2, 3, 4, 6, und 7.

Schmelzpunkt  $1245^0$ , Siedepunkt gegen  $2200^0$ , spezifisches Gewicht 7,4, spezifische Wärme 0,107 bei  $0^0$ , 0,114 bei  $+100^0$ .

Der Name Mangan rührt vom Braunstein her, der früher mit Magnet Eisen verwechselt, dann von Plinius als eine weibliche Art von Magnes aufgefaßt und später als *Magnesia nigra* bezeichnet wurde. Die Glasmacher nannten den Braunstein *Manganesa* und gebrauchten ihn als Glasseife zum Reinigen der durch Eisenoxyde gefärbten Gläser. Aus *Manganesa* ist dann der Name Manganesium und hieraus Mangan hervorgegangen.

Unter der Bezeichnung *Magnesia* verstand man ursprünglich sehr verschiedene, in der Gegend der Stadt *Magnesia* vorkommende Mineralien. Der Braunstein galt als minderwertiges Material und wurde darum weiblich benannt.

**Vorkommen.** Mangan ist in der Natur zu 0,08 Proz. der uns bekannten Erdoberfläche vorhanden und im Mineralreich gleich dem Eisen weit verbreitet. Für die Gewinnung kommen in Betracht die oxydischen Erze: Braunstein oder Pyrolusit,  $MnO_2$ , der wasserhaltige Wad, der Polianit, gleichfalls  $MnO_2$ , der Braunit,  $Mn_2O_3$ ,



der Hausmannit,  $Mn_3O_4$ , und der Manganit,  $MnOOH$ . Auch das Hartmanganerz, der Psilomelan, eine Verbindung von Mangandioxyd mit Baryumoxyd, wird technisch verwertet.

Diese Manganerze befinden sich meist in Gesellschaft von Eisenerzen. Hauptfundorte sind Ilmenau am Thüringer Wald, Ilfeld am Harz, Gießen, Oberroßbach. Auch am Kaukasus, in Spanien, in Brasilien (Minas Geraes), Indien, Japan finden sich reiche Manganerzlager.

Von der Jahresproduktion Deutschlands an Manganerzen im Betrage von 48 000 t werden gegenwärtig nur ungefähr 2000 t an chemische Fabriken abgesetzt. Die Hauptmenge dient als Zusatz in der Eisenindustrie für die Herstellung von manganhaltigem Roheisen. Hierzu wurden 1907 nach Deutschland importiert fast 400 000 t Manganerze vom Kaukasus und aus Indien im Werte von  $24\frac{1}{2}$  Millionen Mark.

Die Weltproduktion an Manganerzen dürfte jährlich 700 000 t erreichen.

### Darstellung.

Durch Reduktion von Manganoxiden mit Kohle erhält man nur ein stark kohlenstoffhaltiges Metall, das durch Umschmelzen mit Mangancarbonat unter Borax von Kohlenstoff und Silicium befreit werden kann. Die technisch wichtigen Eisenlegierungen, wie Spiegeleisen mit 5 bis 20 Proz. Mangan und Ferromangan mit 30 bis 80 Proz. Mangan, werden im Hochofen unter Zusatz von Kalk dargestellt; mit steigendem Mangan Gehalt muß man die Ofentemperatur und die Basizität der Schlacke erhöhen.

Am schnellsten und einfachsten gelangt man zu geschmolzenem, sehr reinem Mangan nach dem Verfahren von Goldschmidt, indem man 23 Tle. Manganoxyduloxyd mit 7 Tln. Aluminiumgrieß mittels Zündkirsche im hessischen Tiegel abbrennt.

In kleineren Mengen gewinnt man reines Mangan durch Elektrolyse einer konzentrierten Manganchlorürlösung an einer Quecksilberkathode und Abdestillieren des Quecksilbers aus dem Amalgam im Vakuum bei  $250^0$ .

Mangan ist ein hellgraues bis stahlgraues Metall mit meist bunten Anlauffarben, ungefähr so hart wie Feldspat und so spröde, daß es im Stahlmörser gepulvert werden kann. Kleine Mengen Silicium steigern die Härte so sehr, daß auch gehärteter Stahl geritzt wird.

Im elektrischen Ofen konnte Moissan mit einem Strom von 380 Amp. und 80 Volt in 10 Minuten etwa 400 g Mangan verflüchtigen. Bei  $1700^0$  ist aber die Verdampfung noch nicht merklich.

Das Mangancarbid,  $Mn_3C$ , entsteht aus Mangan und Kohle im elektrisch geheizten Vakuumofen bei  $1600^0$ . Das mit Kohlenstoff gesättigte Mangan schmilzt unter  $1240^0$  und fängt unter 20 mm Druck bei  $1590^0$  zu kochen an. Die erstarrte Schmelze zeigt im Innern Anhäufungen von lebhaft glänzenden Nadeln des Carbid, das sehr weich ist (Härte 1 bis 2) (O. Ruff).

In der Spannungsreihe steht das Mangan zwischen Aluminium und Zink; es vermag deshalb Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen und wird von wässrigen Säuren schnell angegriffen. An der Luft erhitzt, verbrennt es in lockerer Form zu Oxyduloxyd, im Chlorgas zu Manganchlorür.

### Verbindungen.

In der niedersten Oxydationsstufe als zweiwertiges Atom gleicht das Mangan dem Magnesium einerseits und dem zweiwertigen Eisen andererseits. In der Übermangansäure mit siebenwertigem Mangan



erinnert es entfernt an das Chlor, insofern nämlich, als die formale Analogie zwischen  $\text{MnO}_4\text{K}$  und  $\text{ClO}_4\text{K}$  sich auch in der Kristallform ausprägt. Nach dem periodischen System steht das Mangan in der Gruppe der Halogene als einziger bis jetzt bekannter Vertreter des Schwermetallcharakters.

### Mangan(2)-, Manganverbindungen.

Mangan(2)-Oxyd, Manganoxydul,  $\text{MnO}$ , hinterbleibt beim Glühen der höheren Oxyde im Wasserstoffstrom sowie beim Glühen des Oxalats als grünlichgraues Pulver. Aus einer Chlorkaliumschmelze kristallisiert es in graugrünen bis hellgrünen Würfel-Oktaederformen, die mit Kobaltoxydul Mischkristalle von grünbrauner Farbe bilden.

Das Hydroxydul,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , fällt aus Manganosalzlösungen durch Alkalilaugen als weißer Niederschlag, der sich an der Luft unter Oxydation schnell braun färbt. Hierauf beruht eine Methode zum Nachweis und zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs. Versetzt man nach dem Umschütteln mit angesäuerter Jodkaliumlösung, so wird das höhere Oxyd wieder zum Manganosalz mit zweiwertigem Mangan reduziert und eine dem vorher aufgenommenen Sauerstoff äquivalente Menge Jod frei gemacht, die man mittels Natriumthiosulfat titriert.

Manganosulfat,  $\text{MnSO}_4$ , wird beim Abrauchen aller Manganoxye mit Schwefelsäure bis zur beginnenden Rotglut als weißer Rückstand erhalten, der aus wässriger Lösung, je nach den besonderen Bedingungen, schwach rosenrot gefärbte Hydrate bildet.

Das Heptahydrat,  $\text{MnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , kristallisiert zwischen  $-10,5^\circ$  und  $+9^\circ$  in Formen des Eisenvitriols. Das Pentahydrat,  $\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , ist zwischen  $+9^\circ$  und  $+26^\circ$  unter der gesättigten Lösung beständig. Es ist isomorph mit dem Kupfervitriol.

Das Monohydrat,  $\text{MnSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ , ist in Berührung mit der gesättigten Lösung oberhalb  $27^\circ$  beständig und hinterbleibt auch beim Entwässern der anderen Hydrate als fast farblose kristalline Masse, die erst bei  $300^\circ$  das Wasser verliert.

Durch Alkoholzusatz kann aus kaltgesättigter Lösung auch ein dimorphes Tetrahydrat gefällt werden.

Mangan(2)-Chlorid, Manganochlorid,  $\text{MnCl}_2$ , aus den Manganoxynen oder dem wasserhaltigen Chlorür durch Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom dargestellt, bildet rosenrote, blätterige, zerfließliche Kristalle, die bei  $650^\circ$  schmelzen und bei höherer Temperatur verdampfen. Die Dampfdichte entspricht ziemlich gut der einfachen Formel. Aus der wässrigen Lösung kristallisiert das blaßrote Hydrat  $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .

Manganocarbonat,  $\text{MnCO}_3$ , kommt in der Natur isomorph mit Kalkspat, Zinkspat, Eisenspat als hexagonal rhomboedrischer Manganpat von hellrötlicher Farbe vor, meist auf Brauneisenerzlagerstätten. Aus Manganosalzlösungen fällt durch Soda weißes, pulveriges Manganocarbonat, das sich in reinem Wasser nicht löst, wohl aber in kohlensäurehaltigem Wasser unter Bildung von Bicarbonat. Dieses findet sich neben Calcium- und Eisenbicarbonat in manchen Mineralwässern



gelöst und dürfte zur Bildung oxydischer Manganerzlager wesentlich beigetragen haben. An der Luft wird es langsam zu höheren Manganoxiden oxydiert.

Manganooxalat,  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , fällt aus Lösungen von Mangano-salzen durch wässrige Oxalsäure als weißes, kristallines Pulver nieder, das sich bei  $25^\circ$  zu  $0,312\text{ g} = 0,00218\text{ Mol}$  in 1 Liter Wasser löst, demnach fast fünfzigmal löslicher ist als Calciumoxalat und etwa doppelt so löslich als Magnesiumoxalat.

Manganoammoniumphosphat,  $\text{PO}_4\text{Mn} \cdot \text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , fällt ähnlich (aber mit anderem Wassergehalt) wie das Magnesiumammoniumphosphat aus salmiakhaltigen Mangansalzlösungen durch Natriumphosphat und Ammoniak als rötlich silberglänzender blätteriger Niederschlag aus, der in verdünntem Ammoniakwasser nicht löslich ist und beim Glühen Manganopyrophosphat,  $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mn}_2$ , hinterläßt. Auf diese Weise wird das Mangan am besten quantitativ bestimmt.

Manganocyankalium,  $\text{Mn}(\text{CN})_6\text{K}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ , wird durch Einlegen von festem Cyankalium in die konzentrierte Lösung von Manganacetat unter zeitweiligem Zusatz einiger Tropfen Wasser in tiefblauen quadratischen Tafeln erhalten. Selbst konzentrierte Lösungen dieses blauen Salzes sind nur schwach gelb gefärbt.

Beim Kochen mit Wasser, wie auch durch freiwillige Oxydation an der Luft entsteht das Manganicyankalium,  $\text{Mn}(\text{CN})_6\text{K}_3$ , das große rote Prismen bildet, die mit Ferrieyankalium, rotem Blutlaugensalz,  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ , isomorph sind.

In diesen beiden Verbindungen schließt sich das Mangan enge dem Eisen an, das nach dem Atomgewicht unmittelbar auf das Mangan folgt. Doch sind die Mangancyanide viel unbeständiger als die entsprechenden Eisencyanide und werden bei längerem Kochen mit Wasser hydrolysiert.

Mangansulfür,  $\text{MnS}$ , wird in wasserhaltiger Form aus Mangansalzlösungen durch Schwefelammon als hell fleischfarbener, amorpher, voluminöser Niederschlag gefällt, der sich schon in sehr verdünnten Mineralsäuren, auch in Essigsäure auflöst und an der Luft schnell oxydiert. Aus konzentrierter Manganacetatlösung kann man mittels Schwefelwasserstoff unter Druck rotes kristallines  $\text{MnS}$  abscheiden. Gibt man zu einer Manganchlorürlösung Salmiak und etwas Ammoniak und läßt die Mischung langsam zu farblosem Schwefelammon fließen, so scheiden sich grüne bis schwarze reguläre Kriställchen von der gleichen Zusammensetzung  $\text{MnS}$  ab. Wegen ihrer Dichte und ihrer Beständigkeit beim Auswaschen eignet sich diese Form besonders gut zur Trennung des Mangans von den Erdalkalien (W. Fischer). In der Natur kommt dieses Sulfid als Manganblende verhältnismäßig selten vor.

### Mangan(3)-, Manganverbindungen.

Manganhydroxyd,  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , findet sich als Manganit, das wasserfreie Oxyd  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  als Braunit in den Manganerzlageren. Man erhält dieses Oxyd beim Erhitzen des Dioxyds an der Luft zwischen  $530$  und  $940^\circ$ , in reinem Sauerstoff bei  $565$  bis  $1100^\circ$ .

Weder wasserfreies noch hydratisches Manganioxyd löst sich in mäßig konzentrierter Schwefelsäure auf. Ist aber Manganoxydul zugegen, so erfolgt rasche Auflösung zu roten Manganisulfatlösungen.

Auch aus gefällttem Mangandioxyd erhält man durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure Manganisulfat als dunkelgrünen Schlamm, der



sich durch Absaugen auf porösem Ton und Waschen mit konzentrierter, stickoxydfreier Salpetersäure annähernd reinigen läßt. Das grüne Pulver zerfließt an feuchter Luft zu einer violetten Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit Wasser sich rotbraun färbt und dann durch Ausscheidung von Manganydroxyd bräunlich trübt. Die Dreiwertigkeit des Mangans in dieser Verbindung wird bewiesen durch die Existenz von Alaunen, unter denen der Rubidiumalaun,  $\text{RbMn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ , und der Cäsiumalaun, beides korallenrote Kristallpulver, am leichtesten darstellbar sind.

In Lösungen der Manganisalze sind stets auch Doppelverbindungen von zwei- und vierwertigem Mangan vorhanden, weil bei jeder Temperatur sich ein Gleichgewicht,  $2 \text{Mn}^{++} \rightleftharpoons \text{Mn}^{+4} + \text{Mn}^{+2}$ , einstellt (M. Sem).

Manganiorthophosphat,  $\text{MnPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , entsteht durch Oxydation von Mangansulfatlösung in Gegenwart von Phosphorsäure und Essigsäure mittels Kaliumpermanganat bei  $100^\circ$  als grünlichgrauer Niederschlag, der sich in Wasser nicht löst, wohl aber in konzentrierter Schwefelsäure oder Phosphorsäure mit violetter Farbe. Diese Lösung erhält man auch beim Eindampfen von Mangansalzen mit Phosphorsäure und Salpetersäure bis  $150^\circ$ , wobei sich bisweilen das saure Pyrophosphat,  $\text{MnHP}_2\text{O}_7$ , als lilafarbener Niederschlag abscheidet.

Auf der Bildung von violettem Manganphosphat beruht auch der Nachweis von Mangan mittels der Phosphorsalzperle in der oxydierenden Flamme.

Manganacetat,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ , ist leicht darstellbar, und zwar in wasserfreier Form als braune Kristallmasse aus Manganonitrat,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , und Essigsäureanhydrid oder als das gleichfalls braune Dihydrat durch Einwirkung der berechneten Menge Kaliumpermanganat auf Manganacetat in Gegenwart von überschüssiger reiner Essigsäure.

Kaliummanganioxalat,  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , entsteht als tiefrote Lösung aus einer Mischung von gefällttem Mangandioxyd und Eis mit der berechneten Menge Kaliumoxalat und Oxalsäure. Durch Füllen mit Alkohol erhält man fast schwarze, an den Kanten rot durchscheinende monokline Prismen, die mit Kaliumferrioxalat Mischkristalle bilden.

### Verbindungen mit vierwertigem Mangan.

Mangan(4)-Oxyd, Mangandioxyd,  $\text{MnO}_2$ , findet sich in der Natur als Pyrolusit oder Braunstein, auch Weichmanganerz genannt, als Umwandlungsprodukt von Manganit im lockeren Zustande und als tetragonal kristallisierter Polianit. Zur künstlichen Darstellung erhitzt man Manganonitrat über  $200^\circ$ , oder man schmilzt die niederen Manganoxyde mit Kaliumchlorat. Auch aus einer Lösung von Manganonitrat in konzentrierter Salpetersäure wird durch Kaliumchlórat in der Hitze wasserfreies  $\text{MnO}_2$  gefällt als schwarzes kristallines Pulver, das unter Druck Metallglanz annimmt, die Elektrizität (als Leiter erster Klasse) ziemlich gut leitet und gleich dem natürlichen Braunstein zur Anfertigung von Anoden sowie, mit Metallen kombiniert, als Detektor für elektrische Wellen dient.

Auf  $530^\circ$  erhitzt, beginnt  $\text{MnO}_2$  merklich zu dissoziieren nach der umkehrbaren Reaktion:  $4 \text{MnO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ ; bei heller Rotglut hinterbleibt schließlich das Oxyduloxyd,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Wegen dieser Sauerstoffabgabe dient der Braunstein als Oxydationsmittel, insbesondere zur Entfärbung von Glas als Glasmacherseife. Er löst sich in geschmolzenem Glas zu Manganosilikat und oxydiert dabei Kohle, Sulfide



und Eisenoxydulsilikate, so daß die dunklen und grünen Färbungen gebleicht werden. Daher stammt auch der Name Pyrolusit, nämlich von  $\pi\rho$  Feuer und  $\lambda\omicron\upsilon\epsilon\iota\nu$  waschen. Solche durch Braunstein entfärbte Gläser werden langsam am Licht, schneller durch Radiumstrahlen violett gefärbt. In Gegenwart von Salpeter und bei oxydierenden Flammgasen im Glasofen werden Gläser unter Bildung von Mangansilikaten rotviolett bis blauviolett gefärbt. Braune Glasuren erzeugt man durch Gemenge von Braunstein und Eisenoxyd auf Töpferwaren, oder auch färbt man so Steingut, Klinker, Ziegel usw.

In der Elektrotechnik dient der Braunstein, meist mit Koks gemischt, als depolarisierende (den Wasserstoff oxydierende) Elektrode für Leclanché- und Trockenelemente.

Auch für Zündholz- und Feuerwerkssätze wird bisweilen Braunstein als Sauerstoffträger zugegeben. Zum Erhärten von Ölen in Sikkativen wird gefällter wasserhaltiger Braunstein viel gebraucht, weil er den Sauerstoff der Luft auf die ungesättigten Ölsäuren (Leinöl, Ricinusöl, Mohnöl) überträgt und so deren Verharzung beschleunigt.

Unter Ammoniakwasser überträgt amorphes gefälltes Mangandioxyd den Luftsauerstoff, so daß Nitrite und Nitrate entstehen.

Durch Glühen von Mangannitrat auf Asbest feinverteilter Braunstein unterhält die Oxydation von Alkohol- oder Ätherdämpfen in ähnlicher Weise wie Platinasbest.

Die katalytischen Wirkungen von kristallinem oder amorphem Mangandioxyd auf Wasserstoffperoxyd und Kaliumchlorat sind schon bei diesen Stoffen besprochen worden.

Hydratisches Mangandioxyd, auch gefällter Braunstein genannt, von brauner bis schwarzer Farbe, entsteht bei der Fällung von Manganosalzlösungen durch Ammoniak und Wasserstoffperoxyd oder durch Alkalien und Hypochlorite sowie Hypobromite, bei der Reduktion von Manganaten und Permanganaten in alkalischer Lösung sowie bei der Hydrolyse der Salze mit vierwertigem Mangan. Es wirkt in demselben Sinne, aber schneller oxydierend als das wasserfreie Dioxyd und zeigt schwach saure Eigenschaften, so daß die in Gegenwart von Alkalien oder alkalischen Erden erzielten Fällungen stets einen Teil der Base binden. Der Psilomelan oder das Hartmanganerz besteht im wesentlichen aus Baryummanganit,  $(\text{MnO}_2)_2\text{BaO}$ . Beim Glühen von Kaliumpermanganat hinterbleibt das schwarzbraune Kaliummanganit,  $(\text{MnO}_2)_2\text{K}_2\text{O}$ . Auch der Braunit,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , und der Hausmannit,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , können als Manganite aufgefaßt werden, gemäß den Formeln  $\text{MnO}_2 \cdot \text{MnO}$  bzw.  $\text{MnO}_2 \cdot 2\text{MnO}$ . Zahlreiche Calciummanganite wurden durch Erhitzen von Mischungen aus Chlorkalcium, Calciumoxyd und Manganchlorür an der Luft erhalten, z. B.  $2\text{CaO} \cdot \text{MnO}_2$  in braunroten Kristallen,  $\text{CaO} \cdot \text{MnO}_2$  in glänzend schwarzen Prismen,  $\text{CaO} \cdot 3\text{MnO}_2$  in schwarzen Nadeln.

Gemische von hydratischen Calciummanganiten, darunter wohl auch  $\text{CaO} \cdot 2\text{MnO}_2$ , entstehen bei dem früher sehr wichtigen Weldonprozeß,



in dem die nach dem alten Chlorgewinnungsverfahren aus Braunstein und Salzsäure schließlich entstandene Manganchlorürlösung mit gelöschtem Kalk und komprimierter Luft wieder oxydiert wurde, so daß der Weldonschlamm oder regenerierte Braunstein neuerdings mit Salzsäure Chlor liefern konnte. Gegenwärtig spielt diese Art der Chlorgewinnung und damit auch die Regeneration des Braunsteins nur noch da eine Rolle, wo nach dem alten Leblanc-Sodaprozeß Salzsäure gewonnen wird und diese auf konzentriertes Chlorgas verarbeitet werden soll (z. B. Außig in Böhmen).

Unter den Verbindungen von Mangandioxyd mit Säuren ist das Mangandioxydsulfat von technischem Interesse. Es wird als tiefbraune Lösung bei der anodischen Oxydation von Manganosulfat in starker Schwefelsäure (45° Baumé) an Bleidioxyd- oder Platinanoden erhalten, sowie durch wechselseitige Umsetzung von Manganosalz und Kaliumpermanganat in starker Schwefelsäure bei 50°. Hierbei scheidet sich das Sulfat bisweilen in schwarzen Kristallen von der Zusammensetzung  $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$  ab, die sich in 60proz. Schwefelsäure mit tiefbrauner Farbe lösen, durch Wasser aber unter Brauneinfällung hydrolysiert werden.

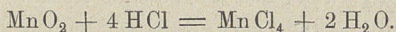
An Mangananoden lassen sich außer dem Sulfat mit vierwertigem Mangan auch Manganisulfat sowie Manganinitrat und Manganiacetat darstellen. Schließlich geht die Oxydation bis zur freien Übermangansäure.

Das Mangandioxydsulfat dient als Oxydationsmittel, um aromatische Kohlenwasserstoffe mit Seitenketten zu Aldehyden oder Säuren zu oxydieren.

#### Höhere Halogenverbindungen des Mangans.

Bis zu Ende des vorigen Jahrhunderts war der Braunstein ein unentbehrliches Material zur Darstellung von Chlor aus Salzsäure.

Löst man Braunstein in kalter, konzentrierter Salzsäure, so entsteht zunächst eine tiefbraune Flüssigkeit, die neben Mangantrichlorid auch Tetrachlorid enthält, nach:



Beim Erwärmen entweicht freies Chlor und es hinterbleibt Manganchlorür:  $\text{MnCl}_4 = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2$ .

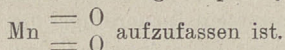
Das Manganchlorür läßt sich nach dem Weldonverfahren, s. weiter oben, zu Calciummanganit „regenerieren“.

Bei der Einwirkung von kaltem, mit Chlorwasserstoff gesättigtem Tetrachlorkohlenstoff auf Mangandioxyd entstehen sowohl Trichlorid als auch Tetrachlorid. Ersteres wird von kaltem Äther mit violetter Farbe gelöst, letzteres hinterbleibt dabei als rötlichbrauner Rückstand, der sich nur in absolutem Alkohol mit roter Farbe unzersetzt löst. Durch Wasser werden beide Chloride in die Oxyde und Salzsäure gespalten.

In Form der Alkalichloriddoppelsalze lassen sich diese beiden Chloride kristallisiert erhalten, wie z. B.  $\text{MnCl}_3 \cdot 2 \text{KCl}$ , dunkelrote Oktaeder oder Würfel,  $\text{MnCl}_3 \cdot 2 \text{CsCl}$ , grauschwarze, rot durchscheinende Kriställchen, und  $\text{MnCl}_4 \cdot 2 \text{KCl}$ , tiefdunkelrotes Kristallpulver, desgleichen  $\text{MnCl}_4 \cdot 2 \text{NH}_4\text{Cl}$ . Diese letzteren Salze mit vierwertigem Mangan stellt man nach R. F. Weinland am besten dar durch Eintragen einer Calciumpermanganat-Chlorkalium- bzw. Chlorammoniumlösung in stark gekühlte 40proz. Salzsäure. Das in ähnlicher Weise zugängliche Kaliumfluoromanganit,  $\text{MnF}_4 \cdot 2 \text{KF}$ , bildet goldgelbe hexagonale Täfelchen, die durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rascher in der Wärme, zu Braunstein und Flußsäure hydrolysiert werden.



Die Existenz dieser Halogenverbindungen mit vierwertigem Mangan und ihr hydrolytischer Zerfall in Mangandioxyd beweisen, daß dieses nicht als Mangansuperoxyd, sondern als wahres Dioxyd nach der Formel

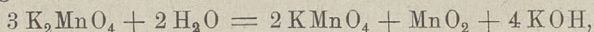


### Mangansäure und Übermangansäure.

Alle Manganoxyside und Manganverbindungen geben beim Schmelzen mit Ätzalkalien oder Alkalicarbonaten an der Luft grüne Manganate,  $\text{MnO}_4\text{Me}_2^1$ . Man formulierte diesen Vorgang früher nach der Gleichung  $\text{MnO}_2 + 2\text{KOH} + \text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , doch verläuft die Manganatbildung niemals vollständig, indem komplexe Manganmanganate, wie  $\text{Mn}_5\text{O}_{13} \cdot 5\text{K}_2\text{O}$  oder  $\text{Mn}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{Na}_2\text{O}$ , entstehen, denn die Sauerstoffaufnahme hört auf, sobald dieses Verhältnis von Mangan zu Sauerstoff und Alkali erreicht worden ist (Askenasy sowie Sackur).

Schneller und vollständiger verläuft die Oxydation nach Zusatz von Chloraten oder Nitraten. Beim Eindunsten der grünen wässrigen Lösung solcher Schmelzen entsteht das Kaliummanganat in schwarzgrünen rhombischen Kristallen, die mit Kaliumsulfat, -selenat und -chromat isomorph sind. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt das Manganat unter Sauerstoffentwicklung, so daß bei 668° der Dissoziationsdruck von 1 Atm. erreicht wird.

Die alkalischen grünen Manganatlösungen wirken unter Braunsteinabscheidung stark oxydierend; stumpft man die alkalische Reaktion ab, so zerfällt das Manganat in Braunstein und Permanganat nach der Gleichung:



und zwar vollständig, wenn das austretende Ätzkali neutralisiert wird.

Weil hierbei die grüne Farbe des Manganats in die rote Farbe des Permanganats umschlägt, nannte man das Manganat früher mineralisches Chamäleon und übertrug diese Bezeichnung auch auf das Permanganat.

In der Technik sättigt man die Manganatlösung zur Permanganatdarstellung mit Kohlendioxyd oder mit Chlorgas. Neuerdings oxydiert man die Manganatlösung elektrolytisch zwischen Eisen- oder besser Nickelelektroden, auch kann man so aus Braunstein und Alkali direkt Permanganat gewinnen.

Kaliumpermanganat, übermangansaures Kalium,  $\text{KMnO}_4$ , kristallisiert aus den durch Glaswolle oder Asbest filtrierten Lösungen in braunglänzenden, tiefpurpurroten, rhombischen Prismen, die mit Kaliumperchlorat isomorph sind und mit ihm eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden (Muthmann). Die Lösung in Wasser ist tiefviolettrot gefärbt und enthält im Sättigungszustande bei 10° 4,4, bei 20° 6,5, bei 30° 9,1, bei 40° 12,5, bei 75° 32,4 g  $\text{KMnO}_4$  in 100 g Wasser.

Kaliumpermanganat ist auch in verdünnter Lösung ein sehr starkes Oxydationsmittel und findet deshalb in der präparativen wie in



der analytischen Chemie, zumal in der Maßanalyse, ausgedehnte Anwendung (s. auch bei Eisen). In saurer Lösung gibt das Permanganat an stärkere Reduktionsmittel pro 1 Mol 5 Äquivalente  $= 5 \times 8 \text{ g}$  Sauerstoff ab, indem Manganosalz und Kaliumsalz entstehen. In alkalischer Lösung wird zunächst grünes Manganat gebildet und weiterhin Braunstein abgeschieden, so daß 1 Mol Permanganat 3 Äquivalente  $= 3 \times 8 \text{ g}$  Sauerstoff liefert.

Das Oxydationspotential ist so groß, daß Kaliumpermanganat mit konzentrierter Kalilauge freien Sauerstoff entwickelt unter Bildung von grünem Manganat.

Filtrierpapier wird oxydiert und scheidet Braunstein ab, weshalb man Permanganatlösungen durch Glaswolle oder Asbest filtrieren muß.

Manganosalze werden von Permanganat in neutraler oder schwach saurer Lösung zu Mangandioxyd oxydiert; Wasserstoffperoxyd gibt mit verdünnt schwefelsaurer Lösung von Permanganat glatt Sauerstoff, worauf die gasvolumetrische Bestimmung käuflicher Wasserstoffperoxydlösungen beruht; Oxalsäure wird in Gegenwart von Manganosalzen von verdünnt schwefelsaurer Permanganatlösung zu Kohlensäure oxydiert, desgleichen Kohlenoxyd nach Zusatz von Silbernitrat. Salpetrige Säure läßt sich quantitativ zu Salpetersäure oxydieren, schweflige Säure zu Schwefelsäure; Schwefelwasserstoff, Arsenwasserstoff, Phosphorwasserstoff lassen sich aus Gemengen mit Wasserstoff am besten durch Waschen mit Permanganatlösung entfernen.

Eine große Anzahl der in der organischen Chemie wichtigen Oxydationsmethoden beruht auf der Verwendung von Kaliumpermanganat in saurer oder alkalischer Lösung.

Allbekannt ist die Verwendung von übermangansaurem Kalium als Gurgelmittel bei Halskrankheiten; doch ist hierfür das Wasserstoffperoxyd entschieden vorzuziehen, weil letzteres, abgesehen von der mindestens gleichwertigen Desinfektionskraft, starke Schaumbildung verursacht und so den Schleim mechanisch entfernen hilft. Zudem sind alle Manganverbindungen, besonders aber die höheren Oxyde, im Magen giftig.

Calciumpermanganat wird aus elektrolytisch dargestellter Übermangansäure mittels Kalk erhalten und kommt als tiefrotviolette, ziemlich hygroskopische Pulver in den Handel, das sich in Wasser sehr leicht löst und zum Sterilisieren von Trinkwasser dient. Das infolge der Oxydationswirkung auf die organischen Stoffe gebildete Mangandioxyd fällt zusammen mit dem kohlensauen Kalk nieder und kann durch Absitzenlassen oder Filtrieren entfernt werden.

Calciumpermanganat gibt auch als neutrales Salz den Sauerstoff viel leichter ab als das beständigere Kaliumpermanganat, so daß beim Auftropfen von Alkohol sofort heftige Reaktion erfolgt, die sich bis zur Entzündung steigert. Auch Papier oder Watte können durch Calciumpermanganatpulver entflammt werden.



Die freie Übermangansäure entsteht als Lösung durch Oxydation von Manganosulfat mit gefälltem Bleidioxyd und 20- bis 30proz. Salpetersäure, worauf eine gute qualitative Probe auf Mangan beruht, da die intensiv rote Farbe auch noch Spuren der Säure erkennen läßt. In reiner wässriger Lösung erhält man Übermangansäure aus dem Baryumsalz und verdünnter Schwefelsäure; sie ist nach den Leitfähigkeitsbestimmungen eine sehr starke einbasische Säure. Verdünnte Lösungen sind bei Ausschluß von Staub und anderen reduzierenden oder katalysierenden Stoffen (z. B. fein verteiltes Platin) ziemlich beständig und können bis zu 20 Proz.  $\text{MnO}_4\text{H}$  konzentriert werden. Beim weiteren Eindampfen scheidet sich unter Sauerstoffentwicklung Braunstein ab.

Mangan(7)-Oxyd, Manganheptoxyd, Übermangansäureanhydrid,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ , entsteht aus gepulvertem Kaliumpermanganat und 90proz. Schwefelsäure in der Kälte als ölige, dunkle, metallglänzende Flüssigkeit, die allmählich zu Boden sinkt. [Mit wasserfreier Schwefelsäure erhält man eine grüne Lösung, in der vielleicht eine Verbindung  $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$  enthalten ist.] Die ölige Abscheidung vom spez. Gew. 2,4 entspricht der Zusammensetzung  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ , bildet bei 40 bis 50° violette Dämpfe, die bei stärkerem Erwärmen unter Ausstoßen brauner Flocken von Mangandioxyd und Sauerstoffabspaltung kräftig verpuffen. Organische Stoffe, wie Alkohol oder Äther, die man an einem Asbestlappen nahe an die Flüssigkeit bringt, werden sogleich entflammt. Hierbei ist wohl in erster Linie der beim Zerfall von  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  entwickelte ozonreiche Sauerstoff wirksam. In reinem Eisessig löst sich das Heptoxyd unzersetzt, beim Verdünnen mit viel Eiswasser entsteht Übermangansäure.

## VIII. Gruppe:

### Metalle der achten Gruppe des periodischen Systems.

Hierher gehören einerseits die einander nahe verwandten Elemente Eisen, Nickel und Kobalt, andererseits die gleichfalls eine natürliche Familie bildenden Platinmetalle Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin.

#### Eisen, Fe,

von ferrum, Atomgewicht 55,84 (Sauerstoff = 16),

Schmelzpunkt gegen 1600°, Siedepunkt 2220° unter 10 mm Druck, spezifisches Gewicht 7,86, spezifische Wärme 0,113 bei 15°.

Die Beschreibung dieses Elementes muß hinsichtlich des metallurgischen Teiles wesentlich beschränkt werden, weil dieses außerordentlich große Gebiet im Unterricht als spezielles Studium behandelt wird



und in besonderen Lehrbüchern<sup>1)</sup> eingehende Behandlung gefunden hat. Hier können nur die wichtigsten allgemein interessierenden Teile gebracht werden.

**Vorkommen.** Die aus fernen Weltenräumen zu uns gelangenden Meteore sind etwa zur Hälfte steiniger Natur, wie Olivin (Chondrite), in untergeordnetem Maße auch von glasiger Zusammensetzung (Tektite, z. B. die Glassteine oder Moldavite, s. unter Glas); zu etwas weniger, als der Hälfte entspricht, bestehen sie aber aus metallischem Eisen mit abwechselnden nickelhaltigen Schichten, so daß auf angeschliffenen Flächen beim Ätzen die bekannten Widmannstättenschen Figuren entstehen.

Diese Eisenmeteore, Siderite genannt (vom griechischen *σίδηρος* Eisen), fallen meist in großen, einzelnen Stücken, deren Gewicht bei Ranchito 50 000 kg betrug, während am Cañon Diablo einige bis 50 kg schwere Blöcke und viele kleine, nur 2 g schwere Stücke mit einem Gesamtgewicht von 4122 kg gesammelt wurden.

Körner von metallischem Eisen finden sich auch in tellurischen Gesteinen, wie im Basalt, im Glimmerschiefer und in vulkanischen Gängen von Grönland. Auf der Insel Disko an der Westküste Grönlands fand man lose Blöcke von metallischem Eisen, die wohl durch irdische vulkanische Tätigkeit hervorgebracht worden sind.

Diese natürlichen Funde boten, kalt gehämmert, dem Menschen zuerst das Material für die Herstellung eiserner Waffen, woraus sich deren frühzeitiges, aber nur vereinzelteres Auftreten während der Kupfer- und Bronzezeit erklärt. Bei den Eskimos fand Roß 1819 eiserne Werkzeuge vor, die sicher aus natürlichem Eisen stammten.

Auch aus seinen Erzen scheint das Eisen schon sehr früh an verschiedenen Orten in der primitiven Weise gewonnen worden zu sein, wie sie heute noch bei den Negern im inneren Afrika üblich ist, nämlich durch Glühen von Eisenoxyd mit Kohle, die durch Blasbälge angefacht wird. Auch den Ureinwohnern von Amerika war der Gebrauch des Eisens zur Zeit der Entdeckung dieses Weltteils schon bekannt. Auf dem armenischen Hochlande, in Indien, später in Ägypten (Memphis) wurde Eisen teilweise schon vor der Bronze aus den Erzen dargestellt. Als allgemeines Gebrauchsmetall ist das Eisen aber erst ziemlich spät an Stelle des Kupfers und der Bronzen (s. dort) getreten, z. B. in Ägypten nach 1500, in Griechenland nach 1000, in Rom nach 600 vor Christi Geburt.

Die Alten kannten zuerst nur das Schmiedeeisen, später auch den Stahl. Die Herstellung des Gußeisens im Hochofen beginnt im 16. Jahrhundert.

<sup>1)</sup> Wedding, Grundriß der Eisenhüttenkunde; Beckert, Leitfaden der Eisenhüttenkunde; Wüst und Borchers, Eisen- und Metallhüttenkunde; Ledebur, Handbuch der Eisenhüttenkunde; Mathesius, Die physikalischen und chemischen Grundlagen des Eisenhüttenwesens.



Unter den Eisenerzen sind die wichtigsten: der Magneteisenstein,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , der Roteisenstein oder Eisenglanz,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , das wasserhaltige Brauneisenerz oder Limonit,  $\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{OH})_6$ , Nadeleisenerz oder Göthit,  $\text{FeO}_2\text{H}$ , der Spateisenstein,  $\text{FeCO}_3$ , und der Pyrit oder Eisenkies,  $\text{FeS}_2$ . Außerdem ist das Eisen ein wesentlicher Bestandteil sehr vieler Silikate und Bodenarten, welche letztere durch Eisenhydroxyd oft braun bis rot gefärbt erscheinen. Auch viele Quellen enthalten Eisen als Bicarbonat gelöst.

Die höheren lebenden Organismen brauchen Eisen, z. B. die Pflanzen für die Chlorophyllbildung, die rotblütigen Tiere für den eisenhaltigen Blutfarbstoff, das Hämoglobin.

**Darstellung und physikalische Eigenschaften.** Chemisch reines Eisen erhält man durch Reduktion von reinem Eisenoxyd im Wasserstoffstrom bei niedriger Temperatur von ungefähr  $500^\circ$  als an der Luft verglimmendes (pyrophores) dunkelgraues Pulver, bei starker Rotglut als dichtere, aber poröse schwammige Masse, die durch Glühen im Kalktiegel vor dem Knallgasgebläse zusammengeschmolzen wird.

Kompaktes, reines Eisen ist silberweiß und sehr politurfähig, weicher (Härte 4,5) als Schmiedeeisen, so daß es mit einem Stahlmesser sich schneiden läßt. An Zähigkeit steht es dem Nickel nahe und kann zu sehr feinem Draht ausgezogen werden. Es erweicht in der Rotglut und läßt sich zusammenschweißen, d. h. durch Hämmern oder Pressen aus einzelnen Stücken vereinigen.

Vom Magneten werden alle Eisensorten angezogen, das Eisen ist paramagnetisch, und zwar neben dem Nickel und Kobalt viel stärker als alle anderen paramagnetischen Stoffe. Setzt man für diese die magnetische Permeabilität  $= 1$ , so ist sie für Eisen ungefähr  $= 1750$ . Oberhalb  $870^\circ$  hört diese hohe Magnetisierbarkeit beim Eisen auf. Während reines Eisen nach der Entfernung des Magneten oder nach Unterbrechung des magnetisierenden Stromes seinen „temporären“ Magnetismus verliert, behalten ihn die kohlenstoffhaltigen Sorten, zumal der gehärtete Stahl, bei: bleibender oder permanenter Magnetismus. Im Vakuum läßt sich das Eisen bei der Temperatur des elektrischen Ofens leicht verdampfen. Aus dem Schmelzfluß erstarrt das reine Eisen öfters kristallin, und durch Reduktion von Eisenchlorür mittels Wasserstoff erhält man reguläre, glänzende Oktaeder. Auch Schmiedeeisen nimmt unter dem Einfluß höherer Temperaturen und mechanischer Erschütterungen allmählich kristalline Struktur an und wird dadurch brüchig.

Durch Elektrolyse wässriger Eisensalzlösungen erhält man an der Kathode stark wasserstoffhaltiges Eisen, welches spröde ist und bald rissig wird. Hiermit hängt auch die Durchlässigkeit von Eisen für Wasserstoff zusammen, wie man sie neuerdings bei der Herstellung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff an den eisernen Umhüllungen beobachtet hat. Aus Ferrobicarbonatlösungen kann man ziemlich wasserstofffreies Eisen darstellen, besser aber nach Franz Fischer aus einer Lösung von gleichen Teilen kristallisiertem Ferrochlorid und Calciumchlorid in der 1,6fachen

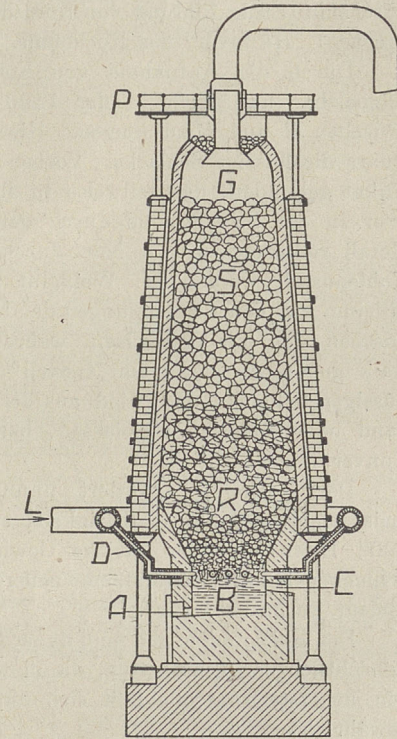


Menge Wasser bei 110°. An einer Kathode aus dünnem, mit einem Hauch von metallischem Arsen überzogenem Kupferblech scheidet sich das Eisen in zusammenhängenden, grauweiß glänzenden Lamellen ab, die sich leicht von der Kathode ablösen lassen. Solch chemisch ganz reines Eisen ist wenig elastisch und so schlaff, daß es hiernach eher einem Stück Papier als einem Metall ähnelt. Es besitzt aber die praktisch wichtige Eigenschaft, daß es ohne Verzögerung (Hysteresis) und ohne erheblichen inneren Arbeitsverbrauch magnetisierbar ist und deshalb als vielfache Schichtenlage sich zur inneren Ausfüllung von Elektromagneten vorzüglich eignet.

Zu allen anderen Verwendungen im großen braucht man nicht reines Eisen, sondern die im folgenden kurz beschriebenen kohlenstoffhaltigen Sorten. Man geht hierfür stets von dem im Hochofen zunächst dargestellten Roheisen aus.

Die einzelnen Teile des Hochofens sind aus der Abbildung (Fig. 108) ersichtlich.

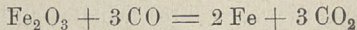
Bei der Gicht *G* werden von *P* aus die in Eisenoxyd übergeführten Erze, gemischt mit Koks und schlackenbildenden Zuschlägen (für basische Gangart setzt man Kieselsäure, für saure Gangart Kalk zu, damit sich schmelzbares Calciumsilikat,  $\text{SiO}_3\text{Ca}$ , bildet und die reduzierten Eisenteile sich vereinigen können), eingetragen, durch *L* und *D* wird heiße Luft eingeblasen, bei *A* läßt man das in *B* sich sammelnde geschmolzene Metall, bei *C* die Schlacke ab.



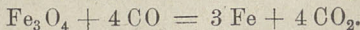
Hochofen.

Die im Hochofen sich abspielenden Vorgänge sind kurz die folgenden:

In der Vorwärmezone unterhalb der Gicht wird die Beschickung bei ungefähr 400° getrocknet und dabei aufgelockert. In der folgenden Reduktionszone von *S* bis *R* werden die Stücke von Eisenoxyd durch das aus Koks und Luft unten entstandene, nach oben strömende Kohlenoxyd (Näheres s. dort) zu lockerem Eisen reduziert:



und

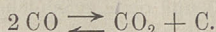


Die Temperatur der Reduktionszone von 500 bis 900° reicht bei weitem nicht aus, um das reduzierte Eisen zum Schmelzen zu bringen,



aber in der Kohlungszone *R* wird der Eisenschwamm bei etwa 850° durch die fein verteilte Kohle aus Kohlenoxyd beladen.

Es ist bei Kohlenoxyd ausführlich besprochen worden, daß dieses Gas mit sinkender Temperatur, besonders in Gegenwart von Eisen, zum Zerfall neigt, nach der Gleichung:



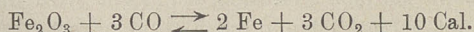
Wird die Temperatur im Hochofen zu niedrig, so kann die Kohleabscheidung zur Bildung von Kohledecken führen, die den Gang unterbrechen: „Hängen“ des Hochofens.

Durch die Aufnahme von Kohlenstoff wird das Eisen leichter schmelzbar und fließt in der 1400 bis 1500° heißen Schmelzzone zwischen *R* und *B* zusammen. Hier bildet sich auch aus Kalk und Quarz die flüssige Schlacke. Vorher wird ein Teil des Eisens zu Eisensilikat gebunden, das teilweise in die Schlacke übertritt, größtenteils aber in der Schmelzzone durch den festen Kohlenstoff des Koks zu Metall reduziert wird. Nur durch festen Kohlenstoff, nicht durch Kohlenoxyd, werden bei Weißglut reduziert Mangan, Phosphor und Silicium aus den Beimengungen der Eisenerze. Die genannten Elemente mischen sich mit dem Eisen, während der Schwefel größtenteils vom Kalk gebunden wird. Im „Gestell“ sammelt sich das Eisen unter der flüssigen Schlacke und wird aus der Abstichöffnung *A* in Formen aus Sand oder Gußeisen abgelassen, bzw. zur Weiterverarbeitung in den Konverter gebracht.

Der Hochofen erfordert ununterbrochenen Betrieb und bleibt meist mehrere Jahre in Tätigkeit; er liefert in 24 Stunden ungefähr 200 t Eisen und das gleiche Gewicht Schlacke, die für Bausteine, Schlackensteine, Pflastersteine, neuerdings auch für Zement, Hochofenzement, verbraucht wird.

Der Hochofenbetrieb muß dauernd beaufsichtigt werden, namentlich hinsichtlich der Temperatur, die man durch den Gebläsewind reguliert. Die sicherste Kontrolle läßt sich durch Analyse der abziehenden Gase gewährleisten.

Diese Gichtgase enthalten normalerweise 60 Vol.-Proz. N<sub>2</sub>, 24 Vol.-Proz. CO, 12 Vol.-Proz. CO<sub>2</sub> neben wenig Wasserstoff und Methan. Daß neben Kohlendioxyd immer auch Kohlenoxyd auftritt, rührt daher, daß die Reaktion:



umkehrbar ist und bei niederer Temperatur, wie sie an der Gicht herrscht, die Bildung von Kohlendioxyd, bei höherer die von Kohlenoxyd begünstigt ist.

Die Gichtgase dienen wegen ihres Gehaltes an brennbarem Kohlenoxyd zur Vorwärmung des Gebläsewindes.

Auf die große wirtschaftliche Bedeutung der Eisenindustrie für die chemische Industrie ist schon im Kapitel über die Kohle näher eingegangen worden. Indem man seit den vierziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts



von der Holzkohle zum Koks übergang, sind die Nebenprodukte der Kokerei, nämlich Kokereigas, Ammoniak, Teer, in immer steigendem Maße verfügbar geworden.

Während 1856 die Gesamterzeugung der Welt an Roheisen gegen 6 Mill. Tonnen betrug, hat sie sich in den folgenden 50 Jahren verzehnfacht, wie die folgenden Zahlen beweisen:

	Weltproduktion	Davon die Vereinigten Staaten	Deutschland	England
	Mill. Tonnen	Mill. Tonnen	Mill. Tonnen	Mill. Tonnen
1907 . . .	60,7	26,2	13,05	10,08
1909 . . .	61,2	26,1	12,92	9,82
1910 . . .	65,96	27,7	14,8	10,4
1911 . . .	63,5	24,2	15,6	10,4
1912 . . .	—	30,2	17,87	—
1913 . . .	—	31,5	19,31	—

**Übersicht über die technisch wichtigsten Eisensorten.** Das chemisch reine Eisen besitzt für die Technik nur eine untergeordnete Bedeutung. Fast allein hergestellt und angewendet wird Eisen, das stark durch die natürlichen Beimengungen der Erze, sowie durch die bei der Verhüttung hineingelangten Zusätze verändert ist.

Nach Art und Grad dieser Beimengungen, sowie nach Art der Bearbeitung werden die technischen Eisensorten eingeteilt.

Das im Hochofen durch Reduktion der Eisenerze mittels Koks gewonnene Material heißt Roheisen. Infolge der starken Beimengung (insgesamt etwa 10 Proz.) von Kohlenstoff (2,3 bis 5 Proz.), Silicium, Phosphor, Schwefel und Mangan liegt sein Schmelzpunkt niedrig, zwischen 1050 und 1200°. Noch kurz unterhalb seines Schmelzpunktes ist Roheisen spröde, kann deshalb nicht vor dem Hammer geschmiedet werden; dagegen ist unmittelbar über dem Schmelzpunkte die Schmelze dünnflüssig und besonders bei einem Gehalt an Phosphor leicht gießbar. Nach dieser Eigenschaft wird Roheisen auch häufig als Gußeisen bezeichnet, und zwar unterscheidet man nach dem Aussehen Grauguß und weißes Roheisen.

Das graue Gußeisen vom spez. Gew. 7,03 bis 7,13 enthält in geschmolzenem Zustande 3,5 bis 4 Proz. Kohlenstoff gelöst, der sich beim Erstarren fast vollständig in Form von Graphit kristallinisch ausscheidet und beim Lösen in Salzsäure ungelöst zurückbleibt. Dieser Ausscheidung verdankt es seine Farbe. Sein Bruch ist grobkörnig, das Gefüge ungleichmäßig, die Festigkeit demgemäß nicht sehr beträchtlich. Vor allem ist das graue Gußeisen sehr spröde. Graugußstücke springen unter einem kräftigen Hammerschlag. Dagegen ist das graue Roheisen verhältnismäßig weich, so daß es vor dem Rohmeißel gut bearbeitet werden kann. Graugußstücke zeigen scharfe Konturen und ein gefälliges Äußere, weil das leichtflüssige Material die Formen gut ausfüllt und sich beim Erkalten nicht zusammenzieht, sondern infolge der Ausscheidung des Kohlenstoffs ein wenig ausdehnt. Graues Roheisen enthält stets viel, etwa 2,5 Proz. Silicium, da nur unter diesen Bedingungen die Ausscheidung des Graphits erfolgt. Dagegen ist sein Mangangehalt gering, selten über 5 Proz., weil dieses Metall größtenteils als Oxyd in die saure Schlacke geht.

Enthält Roheisen wenig Silicium und viel Mangan, so erfolgt beim Abkühlen keine Ausscheidung von Graphit; das Material behält helle Farbe und



heißt dann weißes Roheisen. Dieses enthält auch im festen Zustande den Kohlenstoff gebunden, und zwar entweder als Carbidkohle oder als Härtungskohle. Beide Kohlearten bleiben ungelöst als amorphe Pulver zurück, wenn das Eisen in säurefreien Lösungsmitteln, z. B. in Kupferammoniumchlorid, gelöst wird.

Das weiße Roheisen vom spez. Gew. 7,58 bis 7,73 hat ein feinkörniges Gefüge. Es ist fester als graues Gußeisen, dabei aber so hart, daß es vor der Feile meist gar nicht, vor dem Meißel nur bei Verwendung des allerhärtesten Werkzeugstahls bearbeitet werden kann. Da es sich beim Erstarren beträchtlich zusammenzieht, füllt es trotz seines verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunktes (1050° und höher) die Formen nicht scharf aus. Es wird deshalb nur zu solchen Gußstücken verwendet, die nachträglich bearbeitet werden (vgl. Temperguß).

Gießt man graues Roheisen in stark abgekühlte Formen, so wird durch die rasche Kühlung der Oberfläche dort die Ausscheidung des Graphits verhindert. Man erhält also Gußstücke, die innen aus grauem, oberflächlich aus weißem Roheisen bestehen (Hartguß). Nach diesem Verfahren werden die Kaliberwalzen hergestellt. Infolge ihrer glasharten Oberfläche sind sie äußerst schwer zu bearbeiten.

Während reines Eisen nur ausnahmsweise bis zu 4,6 Proz. Kohlenstoff zu lösen vermag, steigt die Löslichkeit durch Zusatz von Mangan erheblich, so daß man leicht ein Metall von 5 Proz. Kohlenstoff bei 6 bis 20 Proz. Mangan erhalten kann. Dieses besitzt rein weiße Farbe, erstarrt mit großblättrigem Gefüge, zeigt große spiegelnde Flächen und heißt deshalb Spiegeleisen. Noch reicher an Kohlenstoff und Mangan ist das Ferromangan.

Das Roheisen wird durch die Weiterverarbeitung entweder in Schmiedeeisen oder in Stahl überführt. In ersterem Falle muß der Kohlenstoff bis auf allerhöchstens 0,6 Proz., meistens bis auf 0,05 Proz., sowie alle anderen Beimengungen möglichst vollständig entfernt werden. Das Schmiedeeisen vom spez. Gew. 7,83 besitzt einen sehr hohen Schmelzpunkt (1450 bis 1500°). Die Schmelze ist strengflüssig und zum Gießen ungeeignet. Dagegen erweicht das Schmiedeeisen schon weit unterhalb seines Schmelzpunktes und kann in diesem Zustande durch Hämmern und Pressen ausgezeichnet bearbeitet werden. Es ist außerordentlich fest, aber nicht spröde, sondern zäh und gleichzeitig weich. Beim Erhitzen und raschen Abkühlen (Abschrecken) verliert es seine Weichheit nicht; es ist nicht härtbar.

Steigt jedoch der Kohlenstoffgehalt des Schmiedeeisens über 0,6 bis etwa 1,5 Proz., so wird es härtbar; das ursprünglich weiche Material wird beim Erhitzen und raschen Abkühlen hart. Härtbares Eisen nennt man Stahl. Stahl vom spez. Gew. 7,60 bis 7,80 schmilzt etwas niedriger als Schmiedeeisen (1300 bis 1400°). Die Schmelze wird erst weit über ihrem Schmelzpunkte dünnflüssig und gießbar. Trotz der durch die hohe Temperatur bedingten enormen Abnutzung der Gießformen (für jedes Stahlgußstück muß eine neue Form von Hand hergestellt werden) wird Stahlguß häufig verwendet, da das Material den äußersten Anforderungen an Festigkeit, wie sie z. B. für Lokomotivtreibräder oder Geschützrohre verlangt werden, vollauf genügt. Leichter als durch Guß ist Stahl durch Schmieden bearbeitbar, da er ebenso wie Schmiedeeisen weit unterhalb seines Schmelzpunktes erweicht. Weil die fertigen Schmiedestücke durch einfaches Abschrecken glashart gemacht werden können, ohne aber dabei ihre Zähigkeit und Festigkeit einzubüßen, ist Stahl das geschätzteste Material für stark beanspruchte Werkzeuge. Von den zahlreichen Verfahren zur Überführung von Roheisen in Schmiedeeisen oder Stahl sind der Frischfeuer- und Puddelprozeß heute vollkommen veraltet und ohne Interesse. Fast ausschließlich angewendet werden der Konverterprozeß und das Siemens-Martinverfahren.

Im Konverterprozeß gelangt das flüssige Roheisen direkt in einen besonderen Apparat, die Bessemerbirne oder Konverter (Fig. 109). Ein kurzer,

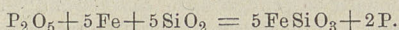


am oberen Ende sphärisch verjüngter, in einem Mundstück endender, senkrecht zur Längsachse drehbarer Zylinder trägt einen siebartig durchlöchernten Boden, durch welchen bei *K* Luft eingeblasen wird aus der Windkammer *W*. Im Inneren besitzt die Birne ein Futter *F* aus feuerfestem Material, entweder ein kieselsäurereicher, mit Quarzsand gemischter Ton (saurer Futter) oder ein sehr hoch (tot) gebrannter, mit entwässertem Steinkohlenteer gebundener Dolomit (basisches Futter; Thomasverfahren). Die Verwendung des letzteren gestattet auch die Verarbeitung von phosphorhaltigem Roheisen, die nach dem älteren Bessemerprozeß nicht möglich war, und liefert in dem Abfall des verbrauchten Futters ein wertvolles Düngemittel (Thomasmehl: Gemenge von Calciumtetraphosphat, s. bei Calcium, mit freiem Calcium- und Magnesiumoxyd).

Fig. 109.

Die chemischen Vorgänge beim Bessemerprozeß bestehen im wesentlichen in einer Verbrennung der Beimengungen des Roheisens durch den Luftsauerstoff. Zuerst verbrennen Kohlenstoff, Silicium und Mangan, dann erst das Eisen. Der Verlauf der Verbrennung kann oberflächlich durch Betrachten der aus der Mündung herauschlagenden Flamme, genau nur durch Entnahme von Schlacken- und Stahlkornproben verfolgt werden.

Phosphor kann, wie gesagt, in einer Birne mit saurem Futter nicht entfernt werden, weil in der Glühhitze Eisen in Gegenwart von Kieselsäure auf Phosphorsäure reduzierend wirkt, nach der Gleichung:

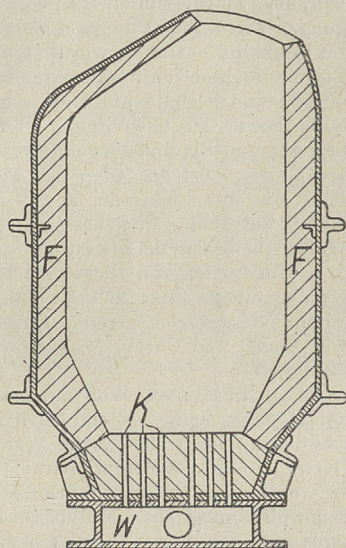


Diese Reduktion findet nicht statt, wenn die Säuren durch ein basisches Futter gebunden werden. Um dieses zu schonen, gibt man beim Thomasverfahren reichlichen Kalkzuschlag in die Birne und verwendet siliciumarmes Roheisen. Da aber gerade die Verbrennungswärme des Siliciums den glatten Verlauf des Bessemerprozesses bewirkt, ist es beim Thomasverfahren notwendig, dieses durch eine andere Wärmequelle, nämlich das verbrennbare Mangan, zu ersetzen. Man verwendet deshalb ein möglichst manganreiches Roheisen.

Das Siemens-Martinverfahren ist ein sogenanntes Mischverfahren, bei welchem ein Gemisch von Roheisen und Schmiedeeisenabfällen auf einem Herd bei beschränktem Luftzutritt durch Generatorgasfeuerung zusammengeschmolzen wird. Die Verbrennung der Beimengungen erfolgt bei hoher Temperatur und langsam, weshalb der Verlauf besser als bei dem sehr rasch arbeitenden Konverterverfahren verfolgt und die Qualität des erzeugten Materials schärfer getroffen werden kann.

Das Futter des Martinofens ist bei siliciumreichem Einsatz sauer, bei phosphorreichem basisch. Ein Gehalt von Mangan erhöht die Haltbarkeit der Herdsohle.

Außer diesen beiden wichtigsten Prozessen gibt es noch eine Anzahl seltener angewandeter Verfahren, die die Herstellung ganz bestimmter Eisenarten bezwecken. So verwandelt man bisweilen nach dem Tempergußverfahren gegossene Gegenstände aus weißem Roheisen durch Erhitzen mit gepulvertem



Bessemerbirne.



Eisenoxyd (Roteisenstein) oberflächlich oder auch vollkommen in Schmiedeeisen, wodurch bei komplizierten Formen oder bei Massenartikeln die mühsame Einzelschmiedung von Hand vermieden wird.

Die Umkehrung des Temperns ist die Zementation; bei dieser wird stark entkohltes Eisen durch Erhitzen in Kohlepulver oberflächlich oder vollkommen in kohlenstoffreichen Stahl verwandelt.

In neuerer Zeit werden für sehr stark beanspruchte Maschinenteile, Schiffs- und Motorenwellen, Panzerplatten, sowie für Werkzeuge zur Stahlbearbeitung besondere Eisenlegierungen hergestellt, die außer Kohlenstoff, Silicium und Mangan noch Chrom, Nickel, Wolfram, Molybdän und Vanadin enthalten. Alle diese Metalle müssen dem Stahl am Ende seiner Verarbeitung zugesetzt werden, da sie beim Bessemer- und Martinprozeß verbrennen würden. Zu diesem Zweck wird der Stahl mit den gewünschten Beimengungen noch einmal umgeschmolzen, und zwar unter möglichst vollkommenem Luftabschluß. Dieser wurde früher durch das sehr teure und mühsame Tiegelgußschmelzen in bedeckten Graphittiegeln, die von Hand getragen werden müssen und deshalb nur klein sein können, neuerdings weit billiger und vorteilhafter in den elektrischen Öfen erreicht. Es gibt solche mit Widerstandsheizung und Flammenbogenheizung; bisweilen sind auch beide Heizungsarten kombiniert. Bei den Öfen mit Flammenbogenheizung bildet meist das Bad selbst die eine Elektrode, so daß der Bogen zwischen Kohlenstäben und dem Metall übergeht. In neuester Zeit dient auch induzierter Wechselstrom als Wärmequelle für die Bereitung von Elektrostahl.

Ein Zusatz von Nickel macht den Stahl außerordentlich zäh; eine Legierung mit 25 Proz. Nickel kann, ohne zu zerreißen, auf die doppelte Länge auseinandergezogen werden. Chrom macht den Stahl glashart. Kombination von Nickel und Chrom (Panzerplatten) liefert ein hartes Material von hoher Zähigkeit.

Ein Zusatz von Wolfram macht den Stahl selbsthärtend, d. h. er bedarf zur Härtung keines Abschreckens, sondern es genügt dazu die gewöhnliche Abkühlung an freier Luft. Werkzeuge aus hochprozentigem Wolframstahl (bis zu 20 Proz. Wolfram) schneiden noch bei dunkler Rotglut, ohne stumpf zu werden, was ein sehr rasches Arbeiten und demgemäß erhebliche Zeitersparnis ermöglicht. Molybdän und Vanadin, ersteres bis zu 10 Proz., letzteres nur in wenigen Prozenten zugesetzt, wirken ähnlich wie Wolfram.

Über die Rolle, die der im Eisen gelöste Kohlenstoff spielt, haben die metallographischen Untersuchungen der letzten 15 Jahre Aufschluß gegeben.

Bei hoher Temperatur bildet sich aus Eisen und Kohlenstoff das Eisencarbid,  $\text{Fe}_3\text{C}$ , Zementit genannt, das man als Rückstand der elektrolytischen Auflösung von angelassenem Tiegelgußstahl in 4proz. Salzsäure in Form von hellgrauen mikroskopischen Blättchen erhält, vom spez. Gew. 7,07. Dieses verbrennt an der Luft bei  $150^\circ$  und löst sich in heißer, starker Salzsäure unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Kohlewasserstoffen, darunter auch solchen der Äthylenreihe. Solche Gemische mit wohl noch unbekannten, sehr übelriechenden Beimengungen entweichen auch beim Lösen von kohlenstoffhaltigem Eisen in verdünnten Säuren.

Als endotherme Verbindung zerfällt der Zementit bei langsamem Abkühlen, namentlich in Gegenwart von Silicium, unter Graphitabscheidung (vgl. graues Roheisen, Gußeisen). Wenn man demnach größere Mengen von diesem Carbid darstellen will, muß man reinstes Eisen mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen sättigen und das Produkt durch Ausgießen auf Eisenblech oder Einfließenlassen in Wasser schnell zum Erstarren bringen. Danach wird das Eisen mit sehr verdünnter Säure gelöst und das Carbid im Rückstand erhalten.

Im Eisen (Ferrit genannt, und zwar  $\alpha$ -Ferrit bis zum magnetischen Umschlagpunkt von  $780^\circ$ ,  $\beta$ -Ferrit bis  $910^\circ$ ,  $\gamma$ -Ferrit bis zum Schmelzpunkt) löst sich der Zementit bei niederen Temperaturen langsam, bei der



Schmelztemperatur schnell auf, und beim Erstarren entsteht zunächst eine feste Lösung von Zementit im Ferrit, die man Martensit nennt. Unterhalb 1130° wird der Martensit mehr und mehr unter Abscheidung von Zementit entmisch, wobei der Kohlenstoffgehalt der neben Zementit vorhandenen Grundmasse von 2,2 Proz. C bis 700° auf 0,95 Proz. C sinkt. Hier liegt nun das Eutektikum von Zementit und Martensit, der von da ab unter Wärmeentwicklung in das eutektische Gemisch von Zementit und  $\alpha$ -Ferrit, Perlit genannt, sich umsetzt. Erhitzt man wieder, so wird der Martensit zurückgebildet und bleibt bei schnellem Abkühlen erhalten, indem das unterkühlte Martensitgefüge dann auch bei gewöhnlicher Temperatur fortbesteht.

Hierauf beruht die Härtung des Stahles durch schnelles Abkühlen.

Das weiße Roheisen enthält hauptsächlich Zementit in einer Grundlage von Martensit eingebettet, bei langsamer Abkühlung statt des letzteren Perlit.

Das graue Roheisen, Gußeisen, enthält schwarze Graphitblätter und dunklen Zementit, in hellen Perlit eingeschlossen.

### Chemische Eigenschaften und Verbindungen.

Eisen ist bekanntlich ein unedles Metall, da es an feuchter Luft rostet, indem die mit Kohlensäure gesättigte adhärierende Wasserschicht zunächst wahrscheinlich Eisenbicarbonat bildet, das dann zu Eisenhydroxyd weiteroxydiert wird. Auch ohne Luftzutritt wird Wasserdampf von 200° an merklich vom Eisen zersetzt, doch schützt die zunächst nach der Gleichung:  $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$  gebildete festhaftende Schicht von Eisenoxyduloxyd vor dem weiteren Angriff des Wassers. Enthält dieses aber Magnesiumsalze, zumal Magnesiumchlorid, so lösen diese die Oxyduloxyschicht ab, und die Zersetzung schreitet fort. Hierauf beruht die schädliche Wirkung magnesiumsalzhaltiger Wässer, z. B. Seewasser auf Dampfkessel.

Bei Rotglut verläuft die Reaktion von Wasserdampf mit dem Eisen, zumal mit lockerem Eisendraht, so lebhaft, daß hierauf eine der Methoden zur Wasserstoffdarstellung beruht. Durch abwechselndes Überleiten von Wasserdampf und dann von kohlenoxydhaltigen Gasen, wie Luftgas oder Generatorgas, wird das Eisen oxydiert und wieder reduziert, so daß auf diese Weise eine gegebene Schicht von lockerem Eisen beliebige Mengen Wasserstoff frei machen kann.

An der Luft oxydiert sich feinst verteiltes, aus Oxalat oder Oxyd im Wasserstoffstrom unterhalb Rotglut dargestelltes Eisenpulver so rasch, daß infolge der Wärmeentwicklung die Masse erglüht und zu Eisenoxyd verbrennt. Beim Schmieden von glühendem Eisen verbrennen die abspringenden Teile zu Eisenoxyduloxyd,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , das deshalb auch Hammerschlag genannt wird. Verbrennt das Eisen im reinen Sauerstoff (s. dort), so wird infolge der hohen Temperatur gleichfalls nicht Oxyd, sondern Oxyduloxyd gebildet, während bei mäßigem Glühen unter Luftzutritt  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entsteht.

Verdünnte Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure lösen Eisen unter Entwicklung von Wasserstoff, der durch Beimengungen an Kohlewasserstoffen, Siliciumverbindungen und anderen Gasen einen sehr unangenehmen Geruch besitzt.



Konzentrierte Schwefelsäure und konzentrierte Salpetersäure, auch ein Gemenge von beiden, nämlich die zum Nitrieren gebrauchte Mischsäure, greifen Gußeisen nicht an, so daß man zum Versand wie auch zur Darstellung dieser Säuren eiserne Geräte verwenden kann.

Ohne diese Passivität des Eisens wäre die Entwicklung der chemischen Großindustrie kaum möglich gewesen.

Wahrscheinlich beruht diese Widerstandsfähigkeit gegen konzentrierte Säuren auf der Bildung eines dünnen Häutchens von Eisenoxyduloxyd (s. vorhin), das sich in den wasserfreien Säuren nicht löst und mechanisch den Zutritt zum Metall wehrt. Auch die rostschützende Wirkung der Mennigeanstriche dürfte auf der Passivierung des Eisens durch Bildung von Oxyduloxyd beruhen.

Neuerdings erzeugt man auf Eisenblech durch Glühen in Wasserdampf diese schützende Schicht, um Konservenbüchsen ohne Verwendung von Zinn herzustellen.

Die sonstigen Schutzmittel gegen Rost oder andere chemische Angriffe, wie Einfetten, Lackieren, Ölanstriche, Verzinnen, Verzinken, Emaillieren, sind schon anderenorts besprochen worden.

Große Bedeutung für die chemische Industrie hat Gußeisen mit 12 bis 18 Proz. Siliciumgehalt erlangt, das nach dem Guß mit Korundscheiben geschliffen wird. In solchen Gefäßen kann man auch verdünnte Schwefelsäure ohne weiteres eindampfen, und selbst wasserhaltige Salpetersäure greift kaum an.

Die Verbindungen mit zweiwertigem Eisen nennt man Ferro- oder Oxydulverbindungen, die mit dreiwertigem Eisen Ferri- oder Oxydverbindungen.

### Eisenoxyde.

Eisen(2)-Oxyd, Eisenoxydul,  $\text{FeO}$ , hinterbleibt beim schwachen Erhitzen von Eisenoxalat und bei der Reduktion von Eisenoxyd mit Kohlenoxyd bei beginnender dunkler Rotglut als schwarzes, oft pyrophores Pulver, das auch Wasser zersetzt. Das durch Reduktion von Eisenoxyd mit feuchtem Wasserstoff bei  $1000^\circ$  erhaltene Oxydul ist dagegen ziemlich wenig reaktionsfähig (S. Hilpert).

Eisen(2)(3)-Oxyd, Eisenoxyduloxyd,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , findet sich in der Natur als regulär kristallisiertes Magneteisenerz, Magnetit, in Granit, kristallinen Schiefen, Basalten, bisweilen mächtige Lager bildend, z. B. in Schweden und am Ural. Infolge der Reinheit dieses Minerals war früher der daraus hergestellte schwedische Stahl besonders hochgeschätzt. Künstliche Kristalle entstehen beim Glühen von Eisenchlorürchlorammonium unter Luftzutritt, sowie beim Schmelzen von Eisen-silikaten mit Kalk und beim Erhitzen von Eisenoxyd mit wasserfreiem, geschmolzenem Magnesiumchlorid neben Magnesiaferrit,  $(\text{FeO}_2)_2\text{Mg}$ . Beim Verbrennen von Eisen als Hammerschlag, sowie bei der Oxydation des Metalles durch Wasserdampf bildet sich gleichfalls dieses gemischte



Oxyd. Die Eisenplatten an der Sohle der Hochöfen sind nach mehrjährigem Betrieb völlig in teils derben, teils kristallisierten Magneteisenstein umgewandelt. Wegen der sehr großen Beständigkeit gegen saure oder oxydierende Reagenzien, selbst gegen Chlor, dient der bei 1550 bis 1600° geschmolzene Magnetit zur Herstellung von Magnetitelektroden.

Eisenoxyduloxyd schmilzt nach O. Ruff bei 1540°, Eisenoxydul bei 1420°.

Während Eisenoxydul und Eisenoxyd nur gewöhnlichen Paramagnetismus zeigen, ist Eisenoxyduloxyd hochgradig ferromagnetisch; dies gilt auch von den reinsten Präparaten, wie sie S. Hilpert durch Reduzieren von Eisenoxyd mit feuchtem Wasserstoff bei 400° als tief-schwarze Pulver erhalten hat.

Nach seiner Zugehörigkeit zur Spinellgruppe ist der Magnetit oder das Eisenoxyduloxyd ein Ferrit des Eisenoxyduls von der Formel  $(\text{FeO}_2)_2:\text{Fe}$ , womit auch die tiefschwarze Farbe zusammenhängt nach dem Satze, daß durch die Anwesenheit zweier Oxydationsstufen im selben Molekül verstärkte Lichtabsorption bewirkt wird.

Auch die Ferrite von Kupfer- und Kobaltoxyd sind stark magnetisch, ebenso das aus gefälltem Eisenoxyduloxyd durch Oxydation mit Persulfatlösung erhaltene hochrote Eisenoxyd (Hilpert).

Eisen (2)-Hydroxyd, Ferrohydroxyd, Eisenoxydulhydrat,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , fällt aus Ferrosalzlösungen mit Alkalilaugen bei Luftabschluß als weißer, flockiger Niederschlag, der sich äußerst leicht oxydiert und dabei durch graugrüne, dunkelgrüne und schwärzliche Zwischenstufen hindurch in rotbraunes Ferrihydroxyd übergeht. Aus Gemischen von Ferro- und Ferrisalzen entsteht beim Kochen mit überschüssigen Alkalilaugen dichtes pulveriges, schwarzes, wasserhaltiges Eisenoxyduloxyd, Eisenschwarz, auch *Aethiops martialis* genannt, das beim Entwässern in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  übergeht.

Eisen (3)-oxyd, Ferrioxyd, Eisenoxyd,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , findet sich in der Natur als hexagonal rhomboedrisch kristallisierter Eisenglanz, Hämatit oder Roteisenerz von meist glänzend schwarzer Farbe, die beim Pulvern in Braunrot übergeht. Dieses Mineral ist sehr verbreitet und vertritt im Gneis, Granit und Glimmerschiefer öfters den Glimmer (Eisenglimmer), bildet auch Lager und Gänge in älteren Formationen, die als hochwertige Eisenerzlager große Bedeutung besitzen (Saalfeld, böhmisches Erzgebirge, Elba, Schottland, Neuseeland). Außer dem derben, dichten Roteisenerz kommen auch faserige, oben abgerundete, dunkelrote Aggregate vor (roter Glaskopf). Unter dem Namen Hämatit oder Blutstein werden feinfaserige, dunkelstahlgraue, zuweilen ins Rötliche übergehende Sorten auf Schmucksteine verarbeitet.

Künstlich erhält man kristallisiertes Eisenoxyd aus dem amorphen durch Schmelzen mit Borax oder durch Überleiten von chlorwasserstoffhaltiger Luft bei starker Rotglut, desgleichen beim Zersetzen von Eisenchloriddämpfen durch Luftzutritt.



Als amorphes, braunrotes Pulver hinterbleibt Eisenoxyd beim Glühen von Eisenhydroxyd, beim Abrösten von Pyrit, sowie bei der Schwefelsäurearstellung aus oxydiertem Eisenvitriol in der Hitze (s. bei Vitriolöl). Besonders das auf letzterem Wege erhaltene Eisenoxyd, das *Caput mortuum* oder der *Colcothar*, zeigt eine sehr gleichmäßige, feinpulverige Struktur und schön rote Farbe, weshalb es zum Polieren von Glas, Metallen, auch Edelsteinen, als Polierrot oder Englischrot, sowie als Anstrich- und Malerfarbe viel gebraucht wird (Venetianischrot, Pompejanischrot). Der Handelswert solcher Produkte ist so hoch, daß bisweilen schwefelhaltige Eisenerze, wie Magnetkies, lediglich darauf hin abgeröstet werden (Bodenmais im bayerischen Wald). Dabei läßt sich durch geeignete Zusätze und durch besondere Regulierung der Temperatur die Farbe von Hellrot bis Purpurviolett variieren. Tiefvioletttes Eisenoxyd wird z. B. erhalten beim Schmelzen von Eisenoxyd mit 6 Proz. Kochsalz, Kaliumchlorid oder Borax.

Nach L. Wöhler beruhen die Unterschiede in der Farbe nicht auf Allotropie, sondern nur auf verschiedener Korngröße.

Ferrihydroxyd, Eisenoxydhydrat,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , fällt aus Lösungen von Ferrisalzen durch Alkalien, Ammoniak oder kohlensaure Alkalien als im Überschuß dieser Reagenzien nicht löslicher gelbbrauner, flockiger Niederschlag aus, der bei längerem Waschen mit Wasser in kolloidale Lösung geht. Ein blutrotes, klares Eisenhydroxydsol erhält man bei der Dialyse der Lösungen von Eisenhydroxyd in Eisenchlorid oder Ferriacetat. Stärkere Elektrolyte, wie Alkalien, Säuren oder Salze scheiden gallertiges, rotbraunes Hydroxyd ab.

Gefälltes Eisenhydroxyd, wie z. B. das aus Ferrisulfatlösung und *Magnesia usta* bereitete, bindet durch Adsorption Arsenik und dient deshalb als Gegengift; im Gemisch mit Kalk und Eisenhydroxydul wird es als Lamingsche Masse zur Reinigung des Leuchtgases von Cyan und Schwefelwasserstoff verwendet.

Beim Entwässern von gefällttem Ferrihydroxyd erhält man keine bestimmten Hydrate, sondern der Dampfdruck nimmt stetig mit dem Wassergehalt des Rückstandes ab und dieser trocknet zu einer amorphen dichten braunen Masse ein, die beim Glühen das Oxyd  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hinterläßt. Als Nadeleisenerz oder Göthit kommt aber das Hydrat  $\text{FeO} \cdot \text{OH}$  in rhombischen Kristallen natürlich vor. Das Brauneisenerz,  $\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{OH})_6$ , oder der Limonit bildet zwar keine deutlichen Kristalle, aber doch fein faserige Aggregate von trauben- oder nierenförmiger Oberfläche, bisweilen auch tropfsteinförmige Gebilde. Er findet sich als häufigstes und für Deutschland wichtigstes Eisenerz in Sedimentablagerungen des braunen Jura (Bohnerze, Eisenoolith).

Eisenoocker und Eisenrost sind amorphes Eisenhydroxyd von wechselndem Wassergehalt.

Eisensaure Salze mit dem Oxyd  $\text{FeO}_3$  entstehen beim Sättigen eisenhydroxydhaltiger Laugen mit Chlorgas oder bei anodischer Oxydation von Eisen unter Kalilauge, sowie bei raschem Erhitzen von Eisenfeile mit dem



doppelten Gewicht Salpeter als dunkelrote Kristalle, wie z. B.  $\text{FeO}_4\text{K}_2$ , die sich in Wasser mit intensiv kirschroter Farbe lösen, aber bald unter Sauerstoffentwicklung Eisenhydroxyd abscheiden. Etwas beständiger ist das unlösliche rote Baryumferrat,  $\text{FeO}_4\text{Ba}$ .

### Eisensulfide.

Diese finden sich in der Natur als teilweise wichtige Eisen- und Schwefelmineralien.

Eisen(2)-Sulfid, Eisensulfür, Einfach-Schwefeleisen,  $\text{FeS}$ , kommt unter dem mineralogischen Namen Troilit in Eisenmeteoriten vor und wird dargestellt durch Zusammenschmelzen von Eisenabfällen mit Schwefel oder Pyrit als kristalline metallglänzende dunkle, bisweilen graugelbe Masse, die in reiner Form bei  $1170^\circ$  schmilzt. Es dient im Laboratorium zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff mittels Salzsäure:



Aus Eisensalzlösungen durch Schwefelammon gefälltes Schwefeleisen ist grünlichschwarz, in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich und an der Luft zu Eisenhydroxyd und Schwefel oxydierbar.

Eisen(3)-Sulfid, Eisensesquisulfid, Ferrisulfid,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ , entsteht beim Glühen des vorausgehenden Sulfürs mit Schwefel oder aus fein vertheiltem Eisen im Schwefelwasserstoffstrom bei  $100^\circ$  als metallisch glänzende, dunkelgelbe kristalline Substanz, die beim Zusammenschmelzen mit anderen Sulfiden kristallisierte Sulfosalze bildet, wie  $\text{FeS}_2\text{K}$ ,  $\text{FeS}_2\text{Na}$ ,  $\text{FeS}_2\text{Ag}$ . Auch die Mineralien Kupferkies,  $\text{FeS}_2\text{Cu}$ , und Buntkupfererz,  $\text{FeS}_3\text{Cu}_3$ , gehören hierher.

Eisendisulfid, Zweifach-Schwefeleisen,  $\text{FeS}_2$ , tritt in zwei kristallographisch und chemisch verschiedenen Formen auf, nämlich als regulär kristallisierter, glänzend blaßgelber Pyrit oder Eisenkies vom spez. Gew. 5,2 und als rhombischer zinnweißer Markasit oder Speerkies (so genannt wegen der spitzen Ausbildung seiner Formen) vom spez. Gew. 4,9.

Beide, insbesondere der häufigere Pyrit, dienen als wichtigste Schwefelmineralien, die an der Luft bei 400 bis  $500^\circ$  sich entzünden und ohne äußere Wärmezufuhr zu Schwefeldioxyd und Eisenoxyd verbrennen (s. bei Schwefeldioxyd).

Der Markasit oxydiert sich an feuchter Luft zu Eisenvitriol und Schwefelsäure viel leichter als der Pyrit, und zwar mit so beträchtlicher Wärmeentwicklung, daß hierdurch Kohlenflötze in Brand geraten können. In verdünnten, nicht oxydierend wirkenden Mineralsäuren sind beide Formen unlöslich.

Das häufige Auftreten dieser Sulfide in Sedimenten aller Formationen, auch in Steinkohlenlagern und öfters als Versteinerungsmaterial tierischer Überreste, ist durch neuere Arbeiten von V. Rodt sowie E. T. Allen erklärt worden. Danach ist die Entstehung von Bisulfid,  $\text{FeS}_2$ , als Pyrit oder Markasit zunächst an das Zusammentreffen von Schwefelwasserstoff mit fast neutralen oder schwach sauren Eisenwässern gebunden. Bei saurer Reaktion und niederer Temperatur tritt Markasit auf, sonst entsteht der Pyrit. Markasit geht bei höherer Temperatur in Pyrit über, weshalb letzterer in heißen Wässern der Tiefe gebildet wird, ersterer in kühleren Oberflächenwässern.



Läßt man Schwefelwasserstoff auf feuchtes oder in Wasser aufgeschwemmtes Ferrihydroxyd wirken, so entsteht das Ferrisulfid,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ . Dieses löst sich in verdünnter Salzsäure vollkommen unter teilweiser Abscheidung von Schwefel, geht aber unter schwach saurem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb einer Woche, bei  $60^\circ$  in wenigen Stunden in ein Gemisch von  $\text{FeS}$  und  $\text{FeS}_2$  über, von denen sich das letztere nicht in verdünnter Salzsäure auflöst. Diese Umlagerung unterbleibt bei völlig neutraler oder alkalischer Reaktion der Flüssigkeit.

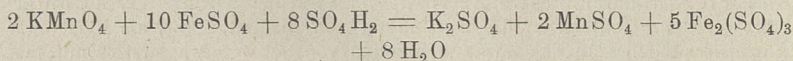
Setzt man das feuchte Ferrisulfid bei Abwesenheit alkalischer Stoffe der Luft aus, so wird es zu Schwefel und gelbem, limonitähnlichem Eisenhydroxyd oxydiert, ohne daß nennenswerte Mengen Sulfat entstehen. Das Bisulfid,  $\text{FeS}_2$ , dagegen gibt an feuchter Luft reichliche Mengen Eisenvitriol. Außer durch Umlagerung aus dem Trisulfid entsteht das Bisulfid aus gefälltem oder geschmolzenem Ferrosulfid beim Kochen mit Wasser und Schwefel, oder bei langsamem Zutritt von  $\text{Na}_2\text{S}_3$ -Lösung zu einer kochenden Eisenvitriollösung, wenn alkalische Reaktion stets vermieden wird.

Der sehr kompliziert zusammengesetzte Magnetkies,  $\text{Fe}_{11}\text{S}_{13}$ , von hexagonaler Kristallform und bronzebrauner Farbe bildet sich aus Markasit oder Pyrit durch Dissoziation bei Temperaturen oberhalb  $550^\circ$ . Er dürfte als feste Lösung von Bisulfid in Ferrosulfid zu betrachten sein.

### Eisensalze.

Eisen(2)-Sulfat, Ferrosulfat, Eisenvitriol, schwefelsaures Eisenoxydul,  $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ , entsteht bisweilen in der Natur durch freiwillige Oxydation von Schwefeleisen, besonders von Markasit, und liefert so die Schwefelsäure der alaunhaltenden Schiefer. Zur Darstellung im großen läßt man Eisenkies mit oder ohne vorausgegangene teilweise Röstung an der Luft verwittern, oder man löst Eisen in verdünnter Schwefelsäure. Auch bei der Fällung von Zementkupfer aus Kupfervitriol mit Eisen wird Eisenvitriol gewonnen. Er bildet blaßgrüne, meist monokline, bisweilen auch mit Bittersalz und Zinkvitriol isomorphe rhombische Kristalle, die unter Verlust von Wasser verwittern und bei  $300^\circ$  das wasserfreie weiße Sulfat  $\text{FeSO}_4$  hinterlassen; doch muß hierbei die Luft abgehalten werden, weil sich der Eisenvitriol leicht zu basischem Ferrisulfat oxydiert.

1 Tl. des Salzes braucht bei  $10^\circ$  1,64, bei  $24^\circ$  0,87, bei  $46^\circ$  0,44, bei  $100^\circ$  0,3 Tle. Wasser zur Lösung. Diese reagiert schwach sauer infolge geringfügiger Hydrolyse, oxydiert sich an der Luft unter teilweiser Abscheidung von Ferrihydroxyd und basischem Ferrisulfat und wirkt dementsprechend reduzierend, z. B. auf Goldsalze oder auf Salpetersäure. Das im letzteren Falle gebildete Stickoxyd löst sich in der überschüssigen Eisenvitriollösung zu braunem Stickoxydferrosulfat,  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$  (s. bei Stickoxyd). Auf Grund der glatten Oxydierbarkeit verdünnt schwefelsaurer Eisenvitriollösungen durch Kaliumpermanganat nach der Gleichung:



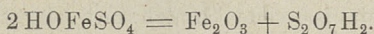
kann man den Gehalt einer Ferrösallösung aus dem Permanganatverbrauch bestimmen. Ferrisalze müssen zuvor durch Zink und verdünnte Schwefelsäure zu Ferrosalz reduziert werden.



Beständiger gegen den Luftsauerstoff als der Eisenvitriol und deshalb zur Einstellung der Permanganatlösung auf einen bestimmten Eisenwert geeignet ist das Ferroammonsulfat,  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , auch Mohrsches Salz genannt.

Diese Permanganat-Eisentitration unter Ausdehnung auf andere, durch Permanganat oxydierbare, bzw. durch Eisenvitriol reduzierbare Stoffe ist eine der wichtigsten maßanalytischen Methoden.

Beim Glühen zerfällt der Eisenvitriol nach dem Entwässern in rotes Eisenoxyd, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd. Das an der Luft entstandene basische Ferrisulfat,  $\text{HOFeSO}_4$ , liefert hierbei Eisenoxyd und rauchende Schwefelsäure (s. dort) nach:



Der Eisenvitriol diente schon im Altertum in der Wundbehandlung und zum Schwarzfärben des Leders. Gegenwärtig wird er für Eisenbeizen in der Färberei und zur Herstellung der Tinte gebraucht.

Eisentinten entstehen aus Eisenvitriollösungen nach Zusatz von Gerbsäuren, wie z. B. Tannin oder Gallussäure, unter teilweiser Oxydation an der Luft, so daß Ferri-ferro-tannate usw. zustande kommen, die als dünnflüssige Kolloide mit geeigneten Verdickungsmitteln öfters auch unter Zusatz blaufärbender Stoffe, wie Berlinerblau in oxalsaurer Lösung, in bekannter Weise verwendet werden.

Bei der amorphen Beschaffenheit der in den Tinten vorliegenden Verbindungen ist zwar deren Natur bis jetzt nicht näher aufgeklärt, doch dürfte es sich um Analoge zu den von Weinland dargestellten Salzen der violetten Dibrenzcatechinferrisäure,  $[\text{FeH}_2\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{H}$ , bzw. der roten Tribrenzcatechinferrisäure,  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]\text{H}_3$ , und der dunkelkupferroten Disalicylatoferrisäure,  $[\text{Fe}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2]\text{H}$ , handeln.

Eisen(3)-Sulfat, Ferrisulfat, schwefelsaures Eisenoxyd,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , als wasserfreies Salz beim Abrauchen von Eisenoxyd mit Schwefelsäure dargestellt, ist ein gelblichweißes Pulver, das an der Luft Wasser anzieht und sich sehr leicht mit brauner Farbe unter starker Hydrolyse in Wasser löst. Beim Kochen verdünnter Lösungen fallen basische Sulfate aus. Solche entstehen auch aus Eisenvitriol durch Oxydation an der Luft.

Besser charakterisiert sind die Alaune.

Ferriammoniumalaun, Eisenammonalaun,  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ , kristallisiert in großen blaßamethystfarbenen Oktaedern, desgleichen der noch beständigere Rubidumeisenalaun, während der Kaliumeisenalaun nur in der Nähe des Nullpunktes kristallisiert. In wässriger Lösung zerfallen diese Alaune unter weitgehender Hydrolyse, wie sich an der braunen Farbe schon äußerlich zu erkennen gibt.

Ferrophosphat,  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , fällt aus Eisenvitriollösungen durch Natriumphosphat als weißer Niederschlag, der sich an der Luft grünlich und später blau färbt, indem ein Teil des Eisens in die dreiwertige Oxydationsstufe übergeht. Auch das dieser Formel entsprechende Mineral Vivianit zeigt meist eine schön blaue Farbe. Es findet sich in Torfmooren und als Begleiter von Raseneisenerz oder von Braun-



eisenerz, woraus der Phosphorgehalt des Roheisens stammt. Dies gilt insbesondere auch vom Kakoxen (zu Deutsch „übler Gast“), einem basischen Ferriphosphat,  $\text{PO}_4\text{Fe}_2(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Auch Arseniate, wie Skorodit,  $\text{AsO}_4\text{Fe} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , und Würfelerz,  $(\text{AsO}_4)_3\text{Fe}(\text{FeOH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , kommen in Brauneisenerzlagern vor.

Das aus Ferrisalzlösungen durch Natriumphosphat gefällte Ferriphosphat,  $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , ist ein gelblichweißer, flockiger Niederschlag, der sich in verdünnter Essigsäure nicht löst und sich deshalb zur Trennung der Phosphorsäure von den Alkalien und Erdalkalien eignet.

Ferrocarbonat, kohlen-saures Eisenoxydul,  $\text{FeCO}_3$ , bildet den gelblichen, mit Kalkspat, Dolomit, Magnesit isomorphen, hexagonal rhomboedrisch kristallisierenden Eisenspat oder Siderit, der meist manganhaltig, aber frei von Phosphaten, ein wichtiges Eisenmineral ist (z. B. in Steiermark bei Leoben). Das aus luftfreien Ferrosalzlösungen durch Alkalicarbonate gefällte Ferrocronat ist ein weißer amorpher Niederschlag, der an der Luft unter Abgabe von Kohlensäure bald in Eisenhydroxyd übergeht.

In kohlen-saurem Wasser löst sich das Ferrocronat ähnlich wie die Erdalkalicarbonate als Bicronat auf und gelangt so in die Eisen-säuerlinge oder Stahlwässer, die durch ihren tintenartigen Geschmack auffallen und gegen Bleichsucht dienen sollen (Bad Steben, Schwalbach, Levico, Roncigno, Pyrmont), wie denn auch andere Eisenpräparate, z. B. Eisenphosphat, Eisencitrat, Eisenzucker usw., medizinisch verwendet werden, um die Bildung des eisenhaltigen Blutfarbstoffs zu begünstigen, wozu wohl auch der regelmäßig vorhandene geringe Arsen-gehalt beiträgt. An der Luft scheiden diese Eisenwässer wasserhaltiges Eisenoxyd ab und bilden so die als Eisenocker, Raseneisenerz, Sumpferz bekannten Ablagerungen, aus denen wahrscheinlich auch das Brauneisenerz hervorgegangen ist.

Um Eisen und Mangan enthaltende Grundwässer zum Trinken und Waschen tauglich zu machen, wird Luft durchgeleitet, so daß die Bicarbonat durch Oxydation in die gefällten höheren Oxyde übergehen.

Ferrooxalat,  $\text{FeC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , fällt aus Ferrosalzlösungen durch Oxalsäure und lösliche Oxalate als gelbes, kristallines Pulver, das sich in 4500 Tln. kaltem Wasser und in 3800 Tln. heißem Wasser auflöst. Beim Glühen unter Luftabschluß hinterbleibt Ferrooxyd. Mit überschüssigem Alkalioxalat entstehen goldgelbe wasserlösliche Doppeloxalate, wie  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , die wegen ihrer reduzierenden Wirkung in der Photographie als Oxalatentwickler verwendet werden. Bei der Oxydation gehen sie über in die smaragdgrünen Ferridoppeloxalate, wie  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ; auf der Löslichkeit von Eisenhydroxyd in saurem Kaliumoxalat beruht die Verwendung dieses Salzes zum Entfernen von Rost- oder Tintenflecken aus der Wäsche.

Ferroacetat,  $\text{Fe}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , wird als Lösung gebraucht, um Leder dunkel zu färben. Ein einfaches Ferriacetat ist nicht bekannt, sondern es bilden sich statt dessen stets komplizierte Salze einer Hexaacetato-



triferribase,  $[\text{Fe}_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)_6](\text{OH})_3$ , die der Chromverbindung entsprechen (Weinland). Kocht man die roten Ferriacetatlösungen mit überschüssiger verdünnter Natriumacetatlösung, so fällt alles Eisen als Hydroxyd aus, worauf eine wichtige Methode zur Trennung des Eisens vom Zink und Mangan beruht.

### Eisenhalogenide.

Eisen(2)-Chlorid, Ferrochlorid, wasserfreies Eisenchlorür,  $\text{FeCl}_2$ , wird durch Glühen von Eisen im trockenen Chlorwasserstoffstrom oder von Eisenpulver mit Salmiak in farblosen bis blaßgrünlichen weichen Schuppen erhalten, die bei Rotglut schmelzen und sich weiterhin verflüchtigen. Beim Abkühlen des Dampfes scheiden sich glänzende, farblose, dünne Blättchen ab.

Aus der wässerigen Lösung, die man einfacher durch Lösen von Eisen in Salzsäure erhält, bilden sich hellgrüne Kristalle des sehr leicht löslichen Hydrats  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Eisen(3)-Chlorid, Ferrichlorid, wasserfreies Eisenchlorid,  $\text{FeCl}_3$ , aus Eisendraht im Chlorstrom unter schwachem Erhitzen dargestellt, bildet metallglänzende, grün schimmernde, dunkle Blätter oder hexagonale Tafeln von granatroter Durchsicht, die schon bei  $100^\circ$  etwas flüchtig sind und bei  $280^\circ$  den Druck einer Atmosphäre entwickeln. Die Dampfdichte entspricht bei  $400^\circ$  ziemlich genau der Formel  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , von  $750^\circ$  an aber der einfachen Formel  $\text{FeCl}_3$ . Ein Grund zur Verdoppelung der Formeln für die Ferrisalze, wie sie in älteren Lehrbüchern Eingang gefunden hat, besteht demnach nicht, da wir unter den durch unsere Formeln ausgedrückten Molekülen nicht irgendeine der vielen möglichen Polymerisationserscheinungen, sondern nur die kleinste existenzfähige Menge einer Verbindung verstehen.

An feuchter Luft zerfließt das Chlorid zu einem dunkelbraunen Öl, mit Wasser erfolgt unter starker Wärmeentwicklung sofortige Auflösung. Aus den rotbraunen, mit Salzsäure angesäuerten wässerigen Lösungen kristallisiert das Hydrat  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in gelben strahligen Aggregaten, die beim Erhitzen größtenteils in Salzsäure und Eisenoxyd zerfallen, zum Teil aber auch als wasserfreies Chlorid sich verflüchtigen.

Salmiak kristallisiert aus Eisenchloridlösungen in roten Kristallen, über deren Natur zurzeit nichts Sicheres bekannt ist.

Infolge der weitgehenden hydrolytischen Spaltung reagieren wässrige Eisenchloridlösungen stark sauer und zeigen die rotbraune Farbe des Eisenhydroxyds. Bei der Dialyse tritt Salzsäure durch das Kolloidfilter, und kolloides Eisenhydroxyd bleibt zurück.

Auch in organischen Flüssigkeiten, wie Alkohol oder Äther, desgleichen in Benzol löst sich wasserfreies Eisenchlorid wie das ihm auch sonst ähnliche Eisenbromid auf. Beide dienen als Halogenüberträger auf aromatische Kohlenwasserstoffe (s. bei Bromwasserstoff).

Das aus Eisenfeile mit Jod unter Wasser erhaltene blaßgrüne Eisenjodür,  $\text{FeJ}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , dient mit Milchzucker vereint als pharmazeutisches Jodeisenpräparat. Die Auflösung von Jod in Eisenjodür-



lösung, Liquor ferri sesquijodati genannt, gibt beim Fällen mit Kalilauge in der Wärme leicht abfiltrierbares schwarzes Oxyduloxyd und Jodkalium (Darstellung von Jodkalium). Über Ferrifluorid s. bei Fluor.

Von besonderem Interesse sind die Verbindungen von Eisen mit Cyan und Rhodan.

Zur Erkennung von gelösten, nichtkomplexen Ferrisalzen dient die äußerst intensive Rotfärbung mit Rhodankalium, die beim Schütteln mit Äther teilweise in diesen übergeht. Das hierbei entstehende Ferrirhodanid,  $\text{Fe}(\text{SCN})_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ , verbindet sich in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Rhodankalium weiterhin zu dem violetten komplexen Salz  $\text{Fe}(\text{SCN})_6\text{K}_3$ , das in Wasser zu dem Ferrirhodanid und Rhodankalium gespalten wird (A. Rosenheim).

Eisencyanür oder Eisencyanid existieren nicht, sondern stattdessen entstehen stets komplexe Verbindungen, die sich von der Ferrocyanwasserstoffsäure,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{H}_4$ , oder von der Ferricyanwasserstoffsäure,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{H}_3$ , ableiten. Hieraus folgt, daß das hypothetische Eisencyanür bzw. -cyanid überaus starke Nebenvalenzen äußert.

Der bekannteste und wichtigste Vertreter dieser Klasse ist das Ferrocyankalium oder gelbe Blutlaugensalz,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ .

Gibt man Ferrosalzlösung zu einer mit etwas Alkalilauge alkalisch gemachten Cyankaliumlösung, so fällt zunächst ein rötlichbrauner Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen in der überschüssigen Cyankaliumlösung mit blaßgelber Farbe zu gelbem Blutlaugensalz löst.

Zur Darstellung glühte man früher trockene, stickstoffhaltige, tierische Substanzen, wie Hornspäne, Lederstücke, eingedampftes Blut, Schlachthausabfälle mit Eisenspänen und Pottasche unter Luftabschluß, wobei zunächst Cyankalium und Schwefeleisen entstehen, die sich beim Auslaugen mit Wasser zu Ferrocyankalium umsetzen. Neuerdings geht man zumeist von der aus Eisenhydroxyd und Kalk bestehenden Gasreinigungsmasse aus, die nach längerem Gebrauch neben Schwefel und Schwefeleisen viel Eisencyanverbindungen enthält. Beim Kochen mit Kalkmilch geht Ferrocyancalcium in Lösung, das mit Chlorkalium als schwerlösliches Kalium-Calciumsalz,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{CaK}_2$ , gefällt wird. Aus diesem erhält man schließlich durch heiße Pottaschelösung das gelbe Blutlaugensalz.

Dieses kristallisiert in großen, gelben monoklinen Kristallen, die sich in dünne weiche Blätter spalten lassen, bei  $100^\circ$  das Kristallwasser verlieren und beim Schmelzen in Cyankalium, Stickstoff und Kohleisen zerfallen. Diese früher sehr wichtige Darstellungsweise für Cyankalium hat gegenwärtig wesentlich an Bedeutung verloren, seitdem man Cyankalium sowohl als auch Cyannatrium auf direkteren Wegen erhält (s. bei Cyankalium und Cyannatrium).

Die Ferrocyanwasserstoffsäure fällt aus der mit Salzsäure angesäuerten gesättigten Lösung von gelbem Blutlaugensalz beim Schütteln mit Äther als dessen Oxoniumsalz (s. unter Überchlorsäure)



in weißen glänzenden Blättern aus und wird im Vakuum über Schwefelsäure als weißes amorphes Pulver erhalten, das sich an der Luft bald bläut und sich mit Äther wieder lebhaft vereinigt zu  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{H}_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ .

Ferricyankalium, rotes Blutlaugensalz,  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ , entsteht aus dem Ferrocyanalkalium durch Sättigen der Lösung mit Chlorgas oder durch Oxydation mit angesäuertem Permanganat sowie mit gefällttem Bleidioxid und Kohlensäure. Es kristallisiert in bräunlichroten monoklinen Prismen, die ein goldgelbes Pulver geben. Die wässrige Lösung ist intensiv gelb gefärbt und scheidet an der Luft, zumal im Licht, allmählich ein blaues Pulver ab. Infolge der geringeren Beständigkeit wirkt rotes Blutlaugensalz zum Unterschied vom gelben im Magen unter Blausäureabspaltung giftig (s. bei Blausäure). Alkalische Lösungen wirken stark oxydierend und machen aus Wasserstoffperoxyd allen Sauerstoff frei, indem Ferrocyanalkalium zurückgebildet wird. Man hat früher diese beiden Salze als Doppelsalze bezeichnet, doch kennt man weder freies Ferrocyanid noch Ferricyanid, und der Zusammenhalt innerhalb der Gruppe  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  ist so fest, daß diese als Anion  $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$  bzw.  $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$  in den Lösungen fortbesteht und auch bei Umsetzung mit anderen Salzen sowie in der freien Säure erhalten bleibt.

Ferrocyanalkalium und Ferricyankalium sind komplexe Salze mit dem elektronegativen Rest  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  und demnach als  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4$  bzw.  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$  zu formulieren, worin nur die Kaliumatome als Kationen direkt ersetzbar sind.

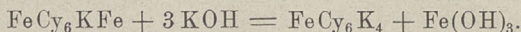
### Berlinerblau und Turnbullsblau.

Im Jahre 1704 erhielt der Farbenkünstler Diesbach in Berlin einen blauen Niederschlag, als er ein zur Reinigung von Dippels Tieröl gebrauchtes, geglühtes Ätzkali mit einer Eisenvitriollösung zusammenbrachte. Dippel stellte dieses Blau alsbald dar durch Glühen von Blut mit Ätzkali und Fällen des wässrigen Auszugs mit angesäuerter, an der Luft oxydierter Eisenvitriollösung. Von dieser Entdeckung stammt die Benennung Berlinerblau und weiterhin die Bezeichnung Cyan (*κυανός* blau) für die darin enthaltene Gruppe sowie der Name Blausäure für den Cyanwasserstoff.

Als Berlinerblau im engeren Sinne des Wortes bezeichnet man jetzt die blauen Niederschläge aus Ferrocyanalkaliumlösung und Ferrisalzen. Treffen diese in gleichmolekularen Mengen zusammen, so entsteht nach:  $\text{FeCy}_6\text{K}_4 + \text{FeCl}_3 = \text{FeCy}_6\text{KFe} + 3\text{KCl}$  zunächst das kolloide sogenannte lösliche Berlinerblau,  $\text{FeCy}_6\text{KFe}$ , mit wechselndem, auch im Vakuum und in der Wärme nicht ganz zu beseitigendem Wassergehalt, deshalb wohl  $(\text{FeCy}_6)\text{H}_2\text{KFe}(\text{OH})_2$ . Der blaue flockig-schleimige Niederschlag löst sich nach dem Abfiltrieren in reinem Wasser als tiefblaues Kolloid, das durch Salzlösungen wieder ausgeflockt wird und beim Trocknen kupferroten Glanz annimmt. Selbst stark ver-



dünnte Alkalien, auch Ammoniak oder Alkalicarbonate, fallen schnell Eisenhydroxyd aus und bilden Alkalisalze des Ferrocyanwasserstoffs zurück:



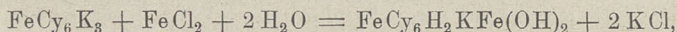
Durch überschüssiges Ferrisalz wird schließlich alles Alkali gegen dreiwertiges Eisen ersetzt unter Bildung von gleichfalls amorphem, schlammigem und stets wasserhaltigem unlöslichen Berlinerblau, das sich nicht in Wasser, aber in verdünnter Oxalsäure (blaue Tinte) auflöst und gegen verdünnte Alkalien ein wenig widerstandsfähiger ist als das lösliche Blau.

Die technischen Präparate werden meist aus gelbem Blutlaugensalz mit einem Gemenge von Ferro- und Ferrisalz dargestellt und enthalten demgemäß zunächst auch zweiwertiges Eisen außerhalb des Komplexes, sie sind Ferriferrosalze der Ferrocyanwasserstoffsäure, werden aber bei längerer Einwirkung von Luft allmählich zu basischen wasserhaltigen Ferrisalzen dieser Säure oxydiert.

Reine Ferrosalze fallen aus luftfreier Ferrocyanalkiumlösung einen weißen Niederschlag  $(\text{FeCy}_6)\text{K}_2\text{Fe}$  oder  $(\text{FeCy}_6)\text{Fe}_2$ , der sich an der Luft zu einem Blau oxydiert, das dem Berlinerblau sehr ähnlich ist, aber doch einige Unterschiede in der Nuance und in der höheren Beständigkeit gegen Alkalien zeigt.

Hievon verschieden ist Williamsons Violett,  $(\text{FeCy}_6)\text{KFe}$ , das man aus dem weißen Rückstand der Blausäurebereitung durch Oxydation mit angesäuertem Wasserstoffperoxyd erhält. Dieser weiße Rückstand  $(\text{FeCy}_6)\text{K}_2\text{Fe}$  hinterbleibt beim Kochen von gelbem Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure als weißes, aus kleinen Würfelchen bestehendes Pulver, das erst beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure in Ferrosulfat, Kaliumsulfat, Kohlenoxyd und Ammoniumsulfat zerfällt. Williamsons Violett ist ein purpurblauviolett, schweres, wasserfreies Pulver, das sich in Oxalsäure nicht löst und von Laugen nur langsam in Eisenhydroxyd und Ferrocyanalkium gespalten wird.

Als Turnbullsblau bezeichnet man die Fällung von Ferricyanalkiumlösung mit Ferrosalz. Sind hierbei die Mengenverhältnisse so gewählt, daß 1 Mol Ferrosalz auf 1 Mol Ferricyanalkium trifft:



so ist dieses sogenannte lösliche Turnbullsblau identisch mit löslichem Berlinerblau, während bei überschüssigem Ferrosalz Niederschläge entstehen, die außerhalb des Ferrocyankomplexes auch zweiwertiges Eisen gebunden halten und als Pariserblau vom unlöslichen Berlinerblau sich anfangs nach Farbe und Lichtbeständigkeit etwas unterscheiden. Nach vollkommenem Auswaschen unter Luftzutritt verschwinden unter vollständiger Oxydation des extraradikal gebundenen Eisens diese geringfügigen Unterschiede mehr und mehr; doch gelingt es wohl kaum, bei verschiedenen Ausgangsmaterialien, wie Ferrocyanalkium und Ferrisalz einerseits, Ferricyanalkium und Ferrosalz andererseits, hinsichtlich der Deckkraft und der Verteilungsfähigkeit vollkommen identische Präparate zu erhalten, was bei der kolloiden Beschaffenheit dieser Stoffe auch nicht zu verwundern ist.



Alle blauen Eisencyanverbindungen enthalten das Eisen sowohl in der Ferro- wie auch in der Ferriform, und hierauf beruht auch ihre Farbe, nach dem schon an vielen vorhergehenden Beispielen erläuterten Satz, daß konstitutive Färbung auf der Anwesenheit zweier Oxydationsstufen eines Elements in demselben Molekül beruht (vgl. Mennige, Molybdänblau, Wolframbronzen, Eisentinten, Hammerschlag).

Demgemäß gibt Ferrocyankalium mit oxydfreiem Ferrosalz, wie erwähnt, einen weißen Niederschlag, und Ferricyankalium mit oxydul-freiem Ferrisalz nur eine braune Lösung.

Aus Ferrocyankaliumlösung und Cuprisalzen fallen rotbraune amorphe Niederschläge aus, die im wesentlichen wasserhaltige Cuprisalze der Ferrocyanwasserstoffsäure mit wechselndem Alkaligehalt sind und als Hattchetts-Braun bezeichnet werden.

Nitroprussidnatrium,  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\text{Na}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ , entsteht beim Erwärmen von gelbem Blutlaugensalz mit verdünnter Salpetersäure und schließlichen Neutralisieren mit Soda in granatroten rhombischen Prismen. Die rötlichbraune Lösung wird durch Alkalisulfide vorübergehend intensiv rotviolett gefärbt, indem wohl eine Schwefelstickoxydverbindung,  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]\text{Na}_4$ , auftritt. Freie Alkalien verhindern diese Reaktion, indem die beständige intensiv rötlichgelbe Nitritverbindung entsteht, wie z. B. das Prussonitritnatrium,  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]\text{Na}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$ , gelbrote monosymmetrische Tafeln.

Konzentriertes Ammoniak verdrängt die Nitritgruppe unter Bildung von Prussoammoniaknatrium,  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]\text{Na}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$ , hellgelbe, feine Nadeln.

Alkalische Natriumsulfitlösung liefert das Prussosulfitnatrium,  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3]\text{Na}_5 + 9 \text{H}_2\text{O}$ , hellgelbe, radial vereinigte Nadeln; Arsenitlösung bildet das analoge Prussoarsenitnatrium,  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{AsO}_2]\text{Na}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$ , rötlichgelbe, büschelig vereinte Nadeln.

Durch Hydroxylamin oder Phenylhydrazin sowie durch längere Einwirkung von Schwefelwasserstoff wird die Nitritgruppe in alkalischer Lösung entfernt und durch Wasser ersetzt, so daß Prussoaquaonatrium,  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]\text{Na}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$ , gelbe Prismen, entsteht.

Kohlenoxyd kann in mehrere der soeben erwähnten Prussosalze neben den fünf Cyangruppen eintreten unter Bildung von Prussokohlenoxydkalium,  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]\text{K}_3$ , auch Carbonylferrocyankalium genannt, das mit Eisenchlorid einen violetten Niederschlag gibt. Auch aus der Gasreinigungsmasse konnte diese Verbindung erhalten werden.

Durch Oxydation mit Brom gehen die Prussosalze in Prussisalze über, die sich vom Ferricyanwasserstoff durch Ersatz einer Cyangruppe gegen  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  ableiten und intensiv gefärbt sind.

Wie der Vergleich der Prusso- und Prussisalze mit Ferrocyankalium und Ferricyankalium lehrt, bleibt nach dem Ersatz einer Cyangruppe durch sehr verschiedenartige Reste oder Gruppen, wie  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{AsO}_2$ ,  $\text{CO}$ , doch der Komplex zahlenmäßig erhalten, indem die Summe der noch vorhandenen 5 Cyanreste mit dem einen auswechselbaren Rest oder Molekül die Zahl 6 ergibt (K. A. Hofmann). Bei der Erörterung über die neue anorganische Strukturlehre wird darauf nochmals zurückzukommen sein.



### Eisencarbonyle.

Die schon im Carbonylferrocyanalkium zutage tretende Fähigkeit des Ferroatoms, Kohlenoxyd zu binden, zeigt sich in verstärktem Maße und noch deutlicher, wenn man Kohlenoxyd über feinstverteiltes, bei 400° aus Eisenoxalat im Wasserstoffstrom erhaltenes Eisen leitet. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht dabei das Eisenpentacarbonyl,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  als gelbe Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,49 bei 0°, dem Siedep. für 764 mm = 102,7° und dem Erstarrungsp. — 21°. Bei 140° beginnt die Dissoziation in Eisen und Kohlenoxyd. Konzentrierte Schwefelsäure spaltet in Ferrosulfat, Kohlenoxyd und Wasserstoff. Im Sonnenlicht scheiden sich schöne rote Kristalle  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  ab, die bei 100° im Wasserstoffstrom unter Zerfall wieder das Pentacarbonyl liefern.

Aus der Bildungsweise dieser Eisencarbonyle erklärt sich wohl die längst bekannte Tatsache, daß erwärmte Eisenplatten in Zimmeröfen für Kohlenoxyd durchlässig sind, sowie das Auftreten eines Eisenoxydbeschlages an Auerstrümpfen, wenn zur Gasbeleuchtung stark kohlenoxydhaltiges Gas, wie Wassergas, durch eiserne Rohre geleitet wird.

### Stickoxydeisenverbindungen.

Der einfachste Vertreter dieser merkwürdigen Klasse liegt in der braunen Stickoxydferrosulfatlösung vor, wie sie bei dem bekannten Nachweis von Salpetersäure mittels Eisenvitriol und Schwefelsäure auftritt. Wahrscheinlich hat diese Verbindung die Zusammensetzung  $\text{FeNOSO}_4$ . Auch im Nitroprussidnatrium,  $[\text{FeNO}(\text{CN})_5]\text{Na}_2$ , ist Stickoxyd an Eisen gebunden.

Noch merkwürdigere Eisennitrososalze entstehen aus verschiedenen Schwefeleisenverbindungen. Sättigt man z. B. eine Lösung von Eisenvitriol in überschüssigem Thiosulfat mit Stickoxyd, so erhält man sehr schön kristallisierte Eisendinitrosothiosulfate, wie Kaliumeisendinitrosothiosulfat,  $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ , bronzeglänzende, rotbraune Blättchen oder  $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_3\text{Rb} + \text{H}_2\text{O}$ , diamantglänzende, schwarze Spieße (Hofmann und Wiede).

Bei längerem Durchleiten von Stickoxyd durch eine Aufschlammung von gefälltem Schwefeleisen in verdünnten Alkalisulfiden entstehen die schwarzen Salze von Heptanitrosоеisensulfid, z. B.  $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{K}$ , glänzend rabenschwarze Nadeln, desgleichen das Natrium- und das Ammoniumsalz, die sich außer in Wasser auch in Alkohol mit tiefbrauner Farbe auflösen.

Trotz der durch neuere Arbeiten völlig sichergestellten, sehr komplizierten Zusammensetzung entstehen diese letzteren, von Roussin entdeckten Salze sehr leicht unter verschiedenartigen Bedingungen, wie z. B. beim Eintropfen von Eisenvitriol in heiße Lösungen von Nitriten und Alkalisulfiden. Das Ammoniumsalz bildet sich auch aus in Wasser aufgeschlämmt, gefälltem Schwefeleisen und Stickoxyd oder aus Eisenhydroxydul, Schwefelkohlenstoff und Stickoxyd, wobei letzteres durch teilweise Reduktion das zur Salzbildung erforderliche Ammoniak liefert. Einfacher zusammengesetzt sind die aus den vorhergehenden Salzen durch starke Alkalilauge hervorgehenden Tetranitrosоеisensulfidsalze, wie das rotbraune  $\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{S}_2\text{K}_2$ . Der entsprechende Äthylester,  $\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{S}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , schwarze, hexagonale Platten, und der Phenylester, glänzend schwarze Blätter, entstehen auch direkt aus Gemischen der betreffenden Mercaptane mit Eisenvitriol und Alkalilauge beim Sättigen mit Stickoxyd. Die Molekularformeln sind durch kryoskopische Bestimmungen festgestellt worden (Hofmann und Wiede).



**Nickel, Ni**, Atomgewicht 58,68 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 2  
und 4, vielleicht auch 1,

Schmelzpunkt  $1484^{\circ}$ , spezifisches Gewicht 8,9 bis 9,1.

**Vorkommen.** Mit Eisen zusammen findet sich metallisches Nickel im Meteoreisen in regelmäßig abwechselnden Schichten. Als Erze kommen in Betracht der Millerit oder Haarkies, NiS, auf amerikanischen Kupferkiesgängen, Arsennickel oder Rotnickelkies, NiAs, Antimonnickel, NiSb, Arsennickelkies, (Ni, Fe)AsS, Antimonnickelkies, NiSbS, Speiskobalt, (Co, Ni, Fe)As<sub>2</sub>, Chloanthit, (Ni, Co, Fe)As<sub>2</sub> (regulär), Weißnickelkies, (Ni, Co, Fe)As<sub>2</sub> (rhombisch). Diese arsenhaltigen Erze finden sich auf den Kobalt- und Nickelerzgängen, meist zusammen mit Wismut, im sächsischen Erzgebirge und bei Frankenstein in Schlesien. Als wasserhaltiges Silikat, SiO<sub>4</sub>(Ni, Mg)H<sub>2</sub>, mit dem Namen Garnierit kommt Nickel, zumal in Neukaledonien, vor. Außerdem enthalten der Magnetkies und manche Eisenkiese Nickel, desgleichen die Olivine und Serpentine.

Gegenwärtig stammt der weitaus größte Teil des Nickels aus den kanadischen Magnetkiesen und den neukaledonischen Garnieriten.

### Darstellung.

Die zumal bei den arsenhaltigen Erzen komplizierte Gewinnung von Nickel beruht zunächst auf der Konzentrierung durch teilweise Röstung, wodurch die Arsen-, Nickel und Kobalt enthaltende Nickelspeise entsteht. Diese wird durch Schmelzen mit Soda und Salpeter vom Arsen befreit und das Oxyd als Sulfat gelöst. Hieraus fällt man durch Schwefelwasserstoff Kupfer, Blei und Wismut, dann durch Chlorkalk Eisen und Kobalt und zuletzt das Nickel als Carbonat oder Hydroxyd, woraus dann durch Pressen und Glühen mit Kohle das Würfelnickel dargestellt wird.

Bei schwefelhaltigen Erzen kann man, ähnlich wie bei Kupfer, zunächst einen Nickelstein, NiS, abscheiden, der zu Nickeloxyd abgeröstet wird.

Aus Garnierit und anderen neukaledonischen Erzen, die weder Arsen noch Schwefel und meist nur sehr wenig Kobalt enthalten, stellt man in einem dem Hochofenprozeß ähnlichen Verfahren ein Kohle und Eisen enthaltendes Gußnickel dar, das direkt zu Nickelstahl verarbeitet wird.

Die Chinesen kennen seit alter Zeit nickelhaltige Legierungen, aber das reine Metall wurde erst von Cronstedt 1751 abgeschieden. Der Name kommt von der spottweisen Bezeichnung KupfERNickel her, womit man das Arsennickel, NiAs, belegte, weil die früheren Bergleute trotz dem kupferähnlichen Metallglanz daraus kein Metall erhalten konnten. Die Enttäuschung darüber, daß an Stelle eines zu erwartenden glänzenden Metallregulus nur ein dunkles Pulver entstand, weckte den Aberglauben, daß die bösen Berggeister, Nickel und Kobolde genannt, hierbei ihr Spiel trieben. So kam auch der Name Kobalt für das dem Nickel verwandte Metall auf.

Über die gegenwärtig dargestellten Nickelmengen gibt die folgende Zusammenstellung Aufschluß (s. Tabelle a. f. S.).

Das Würfelnickel enthält gegen 2 Proz. Kohlenstoff und ist deshalb, ähnlich wie das Gußeisen, leichter schmelzbar als das reine Metall, aber auch so spröde, daß es sich nicht direkt verarbeiten läßt. Durch Glühen mit Brauneisen erhält man ein kohlenstoffreies Nickel von 1 bis 2 Proz. Mangangehalt, der beim Umschmelzen als Manganoxyd austritt.



	Welt- produktion Tonnen	Davon			
		Nordamerika Tonnen	England Tonnen	Deutschland Tonnen	Frankreich Tonnen
1907 . . . . .	14 100	6500	3200	2600	1800
1908 . . . . .	12 800	6000	2800	2600	1400
1909 . . . . .	16 100	9000	2800	3100	1200
1910 . . . . .	20 100	—	—	4500	—
1911 . . . . .	24 500	—	—	5000	—

Metallisches Nickel zeigt gelblichweißen Metallglanz, ist hart wie das Eisen und gleich diesem schmied- und schweißbar, aber fester als Eisen und erhöht in Gemischen mit Stahl dessen Härte, Festigkeit und Zähigkeit sehr bedeutend. Der für Gewehrläufe und Geschützrohre sowie für Panzerplatten neuerdings viel verwendete Nickelstahl verbraucht den größten Teil der gesamten Nickelproduktion. Die Ähnlichkeit mit dem Eisen zeigt sich auch in der starken Magnetisierbarkeit des Nickels. Doch liegt der Umwandlungspunkt in das schwach paramagnetische Metall für Nickel schon bei  $320^{\circ}$ , für Eisen bei  $780^{\circ}$ . An Dehnbarkeit nähert es sich dem Kupfer. Die Legierungen mit diesem Metall sind schon dort besprochen worden. Wegen der Widerstandsfähigkeit gegen feuchte Luft und der Polierbarkeit wird Nickelblech, auf Stahl geschweißt (plattiert) oder galvanisch niedergeschlagen, vielfach für Haus- und Küchengeräte gebraucht. Dabei ist aber zu beachten, daß verdünnte Essigsäure Nickel auflöst und hierdurch nicht unbedenkliche Vergiftungserscheinungen im Magen und Darm hervorgerufen werden können.

Bei  $2100^{\circ}$  löst Nickel Kohlenstoff leicht auf zu dem Carbid  $\text{Ni}_3\text{C}$ , das beim Abkühlen in noch viel höherem Maße zerfällt als das Eisen-carbid.

Besonders leicht verbindet sich fein verteiltes Nickel mit dem Kohlenoxyd bei 80 bis  $100^{\circ}$  zu dem von Mond, Langer und Quincke entdeckten Kohlenoxydnickel oder Nickeltetracarbonyl,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , einer farblosen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,32 bei  $17^{\circ}$ , dem Siedep.  $+43^{\circ}$  und dem Erstarrungsp.  $-25^{\circ}$ . Der Dampf zerfällt an heißen Metallflächen unter Bildung eines glänzenden Nickelspiegels, und man hat versucht, in dieser Weise andere Metalle zu vernickeln; doch ist die dünne Metallschicht verhältnismäßig spröde, wahrscheinlich infolge eines Kohlenstoffgehalts. Bei raschem Erhitzen wird aus dem Dampf Kohle abgeschieden nach:  $\text{Ni}(\text{CO})_4 = \text{Ni} + 2\text{CO}_2 + 2\text{C}$ .

Vielleicht rührt der Nickelgehalt mancher vulkanischer Gesteine, wie zumal der des Olivins, von dem Eindringen des Dampfes von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  in das glutflüssige Magma her.

Während Benzol und die meisten organischen Flüssigkeiten das Nickeltetracarbonyl leicht auflösen, tritt mit Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien weder Lösung noch Reaktion ein; konzentrierte Schwefelsäure bewirkt Entflammung. Der mit Luft gemengte Dampf explodiert in Berührung mit einem glühenden Körper heftig und oxydiert sich beim Aufbewahren in feuchter Luft allmählich.



Infolge der Abscheidung von Nickel brennt das Nickelkohlenoxyd mit leuchtender Flamme und kontinuierlichem Spektrum. Die physiologischen Wirkungen gleichen denen des Kohlenoxyds.

Da das optische Brechungsvermögen des Nickels in dieser Verbindung drei- bis viermal größer ist als in den Salzen mit zweiwertigem Nickel, scheint hier achtwertiges Metall vorzuliegen, wie ja auch die Platinmetalle Ruthenium und Osmium, die gleich dem Nickel zur achten Gruppe des periodischen Systems gehören, dem Sauerstoff gegenüber diese höchste Wertigkeit entfalten. Danach ist die Formel zu  $\text{Ni}(=\text{CO})_4$  anzunehmen.

Das Nickel löst sich beim Erwärmen in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung, in verdünnter Salpetersäure unter Abgabe von Stickoxyden zu Salzen des zweiwertigen Elementes. Da nur diese Oxydationsstufe beständig ist, gestaltet sich die Chemie des Nickels wesentlich einfacher als die der vorausgehenden Elemente.

Nickeloxyd, Nickeloxydul,  $\text{NiO}$ , hinterbleibt beim Glühen des Hydroxyds, Nitrats oder Carbonats als grünlichgraues, in Wasser unlösliches Pulver. Durch Zersetzen einer Mischung des Sulfats mit Kaliumsulfat bei heller Rotglut erhält man das Oxyd in kleinen dunkelgrünlichen Kristallen. Grüne isomorphe Mischungen mit dem regulären Magnesiumoxyd entstehen aus Magnesiumchloridschmelzen. Wasserstoff reduziert leicht zu grauem, an der Luft entzündbarem Nickel, bei höherer Temperatur zu gesintertem Metall. Aus dem Oxyd, dem Carbonat oder Borat bei möglichst niedriger Temperatur durch Wasserstoff reduziertes, feinstverteiltes Nickel nimmt beträchtliche Mengen Wasserstoff auf und aktiviert diesen in so hohem Maße, daß er fähig wird, sich an ungesättigte Kohlenstoffverbindungen anzulagern. Diese von Sabatier aufgefundene Hydrierungsmethode dient, außer zur Gewinnung von Hexahydrobenzol, Hexahydrophenol u. dgl., insbesondere zur Fethärtung, indem die Fettsäuren der flüssigen Fette und Öle zu Palmitin- oder Stearinsäure reduziert werden, deren Glycerinester die festen Fette bilden. Hierfür gibt man zu dem Öl oder flüssigen Fett etwas Nickelcarbonat oder Nickelborat und leitet bei 300 bis 400° Wasserstoff unter Druck hinzu.

Das Nickelhydroxydul,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , fällt durch Alkalilaugen aus Nickelsalzlösungen als apfelgrüner voluminöser Niederschlag, der sich zum Unterschied von Mangan- oder Eisenhydroxydul nicht an der Luft oxydiert. Auch Wasserstoffperoxyd wirkt nicht oxydierend, wohl aber Alkalihypochlorit oder -hypobromit, wobei braunschwarzes, dichtes und deshalb gut filtrierbares Dioxyd,  $\text{NiO}_2$ , ausfällt.

In dem von Edison angegebenen Eisen-Alkalilauge-Nickel-Akkumulator wirkt dieses Dioxyd neben einem niedrigeren Oxyd,  $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , als Sauerstoffelektrode, die im arbeitenden Akkumulator Sauerstoff zur Oxydation der Eisenelektrode abgibt und beim Laden wieder aufoxydiert wird.

Auch durch schwaches Erhitzen von Nickelnitrat oder Nickelchlorat entstehen zunächst höhere Nickeloxyde, die beim Glühen in das Oxydul übergehen. Säuren spalten aus den höheren Oxyden Sauerstoff ab und lösen zu Salzen mit zweiwertigem Nickel; Salzsäure entwickelt Chlor, Ammoniak wird zu Stickstoff oxydiert. Die tiefrote Lösung, die man aus einem Gemisch von



Nickelsalz mit Kaliumbicarbonatlösung beim Einleiten von Ozon erhält, ist nach C. Tubandt kein Nickelsalz, sondern nur eine kolloide Suspension von Nickeldioxyd, wie sie auch durch anodische Oxydation von Nickelkaliumcarbonatlösungen entsteht.

Zwar spricht die Unfähigkeit des Nickeldioxyds, Salze zu bilden, sowie das Auftreten von Wasserstoffperoxyd unter der Einwirkung von Blausäure oder Phosphorsäure für eine superoxydartige Struktur, aber C. Tubandt erhielt aus Nickelhydroxyd mit konzentriertem Wasserstoffperoxyd ein grünes Superoxyd  $\text{NiO}_2 \cdot \text{aq.}$  und nicht das braunschwarze Dioxyd. Dieses ist demnach ein Oxyd von vierwertigem Nickel, entsprechend der Formel  $\text{Ni} \equiv \text{O}_2$ .

Die Salze des Nickels, wie Nickelnitrat,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ , Nickelsulfat,  $\text{NiSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ , Nickelchlorür,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , bilden schön hellgrüne, in Wasser leicht lösliche Kristalle; die wasserfreien Salze sind gelb gefärbt. Normales Nickelcarbonat,  $\text{NiCO}_3$ , fällt aus Nickelsalzlösungen durch Alkalibicarbonat, verliert aber leicht Kohlensäure und geht in hellgrünes basisches Carbonat über; dieses entsteht auch durch Fällung mittels Soda direkt.

Überschüssiges Ammoniak löst Nickelsalze zu blauen Lösungen, aus denen schön gefärbte Ammine auskristallisieren, wie z. B. Nickelhexamminchlorür,  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ , blaue Oktaeder,  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Br}_2$ , blaviolette Oktaeder, Tetramminnickelsulfat,  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , dunkelblaue Prismen, Tetramminnickelnitrat,  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ , saphirblaue Oktaeder.

Schwefelnickel,  $\text{NiS}$ , bildet als Mineral Millerit oder Haarkies rhomboedrische, dünne, messinggelbe Prismen, die auf Kupferkiesgängen vorkommen. Auch die kanadischen Magnetkiese enthalten Schwefelnickel und liefern gegenwärtig mehr als die Hälfte der ganzen jährlichen Nickelproduktion.

Das aus Nickelsalzlösungen durch Schwefelammon gefällte braunschwarze, wasserhaltige Schwefelnickel ist zum Unterschied vom gefällten Schwefeleisen, -mangan oder -zink in kalter 5proz. Salzsäure nicht löslich, wird aber von Schwefelammon als Kolloid mit brauner Farbe aufgenommen und durch verdünnte Essigsäure wieder abgeschieden.

Ein schwefelreicheres Sulfid  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  entsteht aus Nickelsalzlösungen und Alkalipolysulfiden bei  $160^\circ$  oder aus Natriumbisulfid und Nickel bei  $200^\circ$  in dunklen würfelförmigen Rhomboedern.

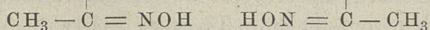
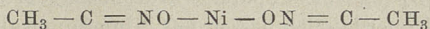
Ob der beim Glühen von Nickelsulfat im Wasserstoffstrom hinterbleibende metallglänzende, lichtgelbe Rückstand von der Zusammensetzung  $\text{Ni}_2\text{S}$  eine einheitliche chemische Verbindung ist, steht zurzeit nicht fest.

Nickelcyanür fällt als grünlicher wasserreicher Niederschlag aus Nickelsalzlösungen durch Cyankalium und löst sich im überschüssigen Cyankalium mit gelber Farbe auf zu Nickelcyanürcyankalium,  $\text{Ni}(\text{ON})_4\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , das zwar nach seiner von den übrigen einfachen Nickelsalzen abweichenden bichromatähnlichen Farbe als komplexes Salz anzusprechen ist, aber beim Erwärmen mit Bromwasser und Laugen unter Abscheidung von braunschwarzem Nickeldioxyd zersetzt wird. Schüttelt man die gelbe Lösung mit Kalium- oder Natriumamalgam in einer Wasserstoffatmosphäre, so nimmt sie eine rote Farbe an, indem wahrscheinlich das Cyanür mit einwertigem Nickel entsteht. Beim Erwärmen entwickeln diese reduzierten Lösungen so viel Wasserstoff und verbrauchen beim Titrieren so viel Jod, als dieser Annahme entspricht (J. Bellucci).

Zum Nachweis und zur Trennung des Nickels, insbesondere von Zink und Kobalt, eignen sich das Dicyandiamidinsalz,  $\text{Ni}(\text{N}_4\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ , das



aus salmiakhaltigen Nickelsalzlösungen durch Zusatz von Dicyandiamidinsulfat und etwas Kalilauge als unlöslicher, gelber, kristalliner Niederschlag ausfällt (H. Großmann), sowie das prachtvoll rote Dimethylglyoximnickel



von Tschugajew.

Zur quantitativen Fällung wird die heiße verdünnte Nickelsalzlösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Dimethylglyoxim versetzt und dann tropfenweise Ammoniak zugegeben, bis die Flüssigkeit schwach danach riecht. Der leuchtend rote, kristalline Niederschlag wird heiß abgesaugt und gewogen (O. Brunck). Die Farbe ist so intensiv, daß man noch  $\frac{1}{100}$  mg Nickel zu erkennen vermag. Trotz ihrer komplizierten Zusammensetzung ist diese Verbindung so beständig, daß sie oberhalb  $120^0$  sublimiert werden kann.

### Kobalt, Co,

Atomgewicht 58,97 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 2 und 3,

Schmelzpunkt gegen  $1500^0$ , spezifisches Gewicht 8,72 bei  $20^0$ .

**Vorkommen.** Das Kobalt ist ein regelmäßiger Begleiter des Nickels und findet sich neben diesem, aber in bedeutend geringerer Menge im Meteoreisen und auf den Nickelerzgängen als Speiskobalt,  $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})\text{As}_2$ , Kobaltglanz,  $(\text{Co}, \text{Fe})\text{AsS}$ , Kobaltarsenkies,  $(\text{Fe}, \text{Co})(\text{As}, \text{S})_2$ , Safflorit,  $(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni})\text{As}_2$ , Kobaltnickelkies,  $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe})_3\text{S}_4$ , sowie als Kobaltmanganerz verbunden mit Mangandioxyd.

Die Bezeichnung Kobalt wurde schon von Basilius Valentinus und Paracelsus auf Erze angewendet, die trotz ihres vielversprechenden Äußeren bei der damals unvollkommenen Verhüttung kein Metall gaben. Später wurden darunter Mineralien verstanden, welche Glas blau färbten. Brandt stellte 1735 zuerst das unreine Metall, den „Kobaltkönig“, dar, dessen Strengflüssigkeit und Magnetisierbarkeit er hervorhob.

### Gewinnung.

Zur technischen Darstellung des Metalles geht man von dem durch Rösten größtenteils arsenfrei gemachten Zaffer oder Safflor aus, der im wesentlichen aus den Oxyden und Arseniden von Kobalt, Eisen, Nickel, Wismut, Kupfer besteht. Nach einem der Kupferkonzentrierung ähnlichen Verfahren wird Arsenkobalt als Kobaltspeise angereichert. Diese wird nach völligem Abrösten in Salzsäure gelöst und die Lösung fraktioniert mit Kalkmilch und Chlorkalk gefällt. Aus den mittleren Anteilen wird dann zur völligen Reinigung das Kobalt als Kaliumkobaltinitrit,  $\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{K}_3$ , abgeschieden und schließlich das Oxyd im Wasserstoffstrom zum Metall reduziert.

**Verwendung.** Für die Hauptverwendung, die das Kobalt zurzeit findet, nämlich zur Darstellung von blauem Kobaltglas (gepulvert unter dem Namen Smalte als Malerfarbe gebräuchlich) und zum Blaufärben von Porzellanglasuren, ist indessen eine umständliche Reinigung nicht erforderlich, und man kann meist ohne weiteres den Zaffer den Glasschmelzen oder Glasuren zusetzen.

Seit langer Zeit ist eine blaue Kobaltfarbe, das Coeruleum oder Bleuceleste, bekannt, die man aus Kobaltoxyd, Zinndioxyd und



Kieselsäure darstellte. Nach J. A. Hedvall liegt hierin ein Gemisch von blauem Kobaltorthosilikat,  $\text{SiO}_4\text{Co}_2$ , mit dem dunkelgrünblauen Orthostannat,  $\text{SnO}_4\text{Co}_2$ , vor. Später wurde neben der Smalte viel verwendet das aus Tonerde oder besser aus Aluminiumsulfat und Kobaltnitrat beim Glühen entstehende Thenardsblau,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$ , ein Kobaltoaluminat, das aus einer Borsäureschmelze nach der Art der Spinelle in Oktaedern kristallisiert. Unter geschmolzenem Kaliumchlorid kann man bei  $1200^\circ$  auch ein grünes Kobaltaluminat,  $4\text{CoO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ , erhalten.

Ungeachtet ihrer weit größeren Beständigkeit namentlich gegen Säuren sind die Kobaltfarben allmählich von dem viel intensiver und leuchtender blauen Ultramarin größtenteils verdrängt worden, so daß schon für das geringfügige jährliche Angebot an Kobalt (1910 etwa 380 t Metall) keine ausreichende Verwendung sich findet.

Eine Legierung von 75 Proz. Kobalt mit 25 Proz. Chrom vom Schmelzpt.  $1650^\circ$  zeigt große Widerstandsfähigkeit gegen korrodierende Einflüsse, läßt sich zu feinen Blechen verarbeiten und soll sich zur Herstellung von chemischen Geräten und Gewichten eignen.

**Eigenschaften.** Reines Kobalt wird aus seinen Oxyden oder aus dem Oxalat im Wasserstoffstrom schon bei  $400^\circ$  als grauschwarzes, pyrophores Pulver erhalten, das erst bei Weißglut zum kompakten Metall zusammenschmilzt. Dieses ist glänzend stahlgrau und ferromagnetisch.

Das Lösungspotential von Kobalt liegt nur wenig oberhalb dem des Nickels (nämlich 0,3 Volt bzw. 0,25 Volt in ionennormaler Lösung gegenüber der Wasserstoffelektrode), weshalb das Metall gegen feuchte Luft oder Säuren sich ähnlich wie Nickel verhält.

### Verbindungen.

Mit Kohlenstoff gesättigte Kobaltschmelzen enthalten ähnlich wie Eisen und Nickel das Carbid  $\text{Co}_3\text{C}$ , das aber beim Abkühlen wohl vollständig zerfällt.

Erhitzt man pulverförmiges, bei niedriger Temperatur reduziertes Kobalt im Kohlenoxydgas unter 100 Atm. Druck auf 150 bis  $200^\circ$ , so entsteht nach L. Mond das Kobalttetracarbonyl,  $\text{Co}(\text{CO})_4$ , vom Schmelzpt.  $51^\circ$  in orangefarbenen Kristallen. Gleich dem Nickelcarbonyl löst sich das Kobaltcarbonyl in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, aber nicht in Wasser, ist auch gegen verdünnte Säuren ziemlich beständig, zerfällt jedoch schon beim Schmelzpunkt in Kohlenoxyd und das schwarze, aus Benzol kristallisierbare Tricarbonyl,  $\text{Co}(\text{CO})_3$ .

Die Oxyde und Salze vom Kobalt enthalten zwei- oder dreiwertiges Metall und werden als Kobalto- oder Kobaltoxydulverbindungen von den Kobalti- oder Kobaltoxydsalzen unterschieden.

Kobaltoxydul,  $\text{CoO}$ , hinterbleibt beim heftigen Glühen des Carbonats bzw. der anderen Oxyde oder beim Erhitzen des Metalles im Wasserdampfstrom als hellolivefarbenes Pulver; beim Schmelzen von Kobaltoxyden mit Magnesiumchlorid unter beschränktem Luftzutritt entstehen isomorphe Mischungen von  $\text{CoO}$  mit Magnesiumoxyd als rosenrote Oktaeder oder Würfel (Magnesiarot).



Aus Kobaltoxyden und Zinkoxyd entsteht schon bei Rotglut und ohne Gegenwart von Flußmitteln Rinmansgrün als interessantes Beispiel für die schnelle gegenseitige Durchdringungsfähigkeit fester, nicht geschmolzener Stoffe. Unter Flußmitteln, wie Chlorkalium, kristallisiert Rinmansgrün hexagonal, aber von wechselnder Zusammensetzung, indem zwischen dem hexagonalen Zinkoxyd und dem sonst regulären Kobaltoxydul eine isodimorphe Reihe von Mischkristallen sich bildet (A. Hedvall).

Kobalhydroxydul, Kobalhydroxyd,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , fällt aus Kobaltosalzen durch Alkalilaugen als rosenroter Niederschlag, nachdem zunächst ein blaues basisches Salz aufgetreten ist. An der Luft erfolgt langsame Oxydation zu braunem Kobaltihydroxyd,  $\text{Co}(\text{OH})_3$ . Schneller und vollständiger entsteht dieses in Gegenwart von Hypochloriten oder Hypobromiten, wobei aber teilweise auch Kobaltdioxyd,  $\text{CoO}_2$ , in hydratischer Form gebildet wird.

Von diesem Dioxyd scheinen sich Salze mit Alkalien und Magnesia abzuleiten. So entstehen z. B. aus Kobaltoxyd und Magnesia im elektrischen Ofen bisweilen granatrote, metallglänzende, harte Kristalle. Das sogenannte Kaliumkobaltit von der komplizierten Zusammensetzung  $\text{Co}_9\text{O}_{16}\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wird durch Schmelzen von Kobaltoxyden mit Ätzkali unter Luftzutritt bei der Verflüchtigungstemperatur des Alkalis und Auswaschen mit Wasser als metallglänzende, schwarze, sechseitige, rhombische Kristalle erhalten. Mit Säuren bilden diese höheren Oxyde unmittelbar keine Salze, sie lösen sich in verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure unter Sauerstoffentwicklung, in Salzsäure unter Chlorentwicklung zu Kobaltosalzen.

Kobaltoxyduloxyd,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , entsteht bei starkem Glühen der Oxyde und Hydroxyde sowie des Oxalats, des Carbonats und Nitrats an der Luft als schwarzes Pulver, das in einer chlorwasserstoffhaltigen Atmosphäre bei hoher Temperatur in harte, glänzend stahlgraue, nicht magnetische Oktaeder übergeht, die von verdünnten Säuren kaum angegriffen werden. Erhitzt man Kobaltnitrat nur so hoch, als zum Austreiben der Stickoxyde erforderlich ist, so hinterbleibt das Kobaltioxyd,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , als braunschwarzes Pulver, das beim Glühen in das Oxyduloxyd,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , übergeht.

In sehr starker Glut hinterlassen alle Kobaltoxyde das Oxydul  $\text{CoO}$ .

### Kobalt(2)-, Kobaltosalze.

Kobaltonitrat,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , kristallisiert aus den salpetersauren Lösungen von Kobaltoxyden, Kobaltcarbonat oder Kobaltmetall in roten Säulen oder monoklinen Tafeln.

Kobaltosulfat,  $\text{CoSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ , bildet rote, monokline Prismen, die sich bei  $10^\circ$  zu 30,5, bei  $20^\circ$  zu 36,2 Tln.  $\text{CoSO}_4$  auf 100 Tle. Wasser lösen, beim Erwärmen unter Wasserverlust rosenrote hellere Färbung annehmen und bei  $300^\circ$  als wasserfreie wägbare Form hinterbleiben.

Kobaltchlorür,  $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , karmoisinrote, monokline Säulen, besitzt die merkwürdige Eigenschaft, schon bei gelindem Erwärmen auf  $30$  bis  $35^\circ$ , z. B. schon in der warmen Hand, eine tiefblaue Farbe anzunehmen. Hierauf beruht die Verwendung einer verdünnten Kobaltchlorürlösung als sympathetische Tinte, indem die Schriftzüge zunächst kaum wahrnehmbar sind, beim Erwärmen aber sich schön blau ent-



wickeln, oder zu Wetterbildern und Wetterblumen, die schon bei gewöhnlicher Temperatur einen um so blauerem Farbenton annehmen, je trockener die Atmosphäre ist.

Das wasserfreie Kobaltchlorür,  $\text{CoCl}_2$ , entsteht aus dem Hydrat oberhalb  $140^\circ$  oder aus dem Metall bzw. dem Sulfür im Chlorstrom. Es ist blaßblau gefärbt und sublimiert beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, in leinblütenblauen Kristallfittern.

Eine ähnliche Farbenänderung, wie sie das wasserhaltige Kobaltchlorür beim Erwärmen zeigt, kann man auch an den übrigen Kobaltosalzlösungen wahrnehmen, wenn man rauchende Salzsäure im Überschuß zugibt, am besten bei gleichzeitigem Zusatz von Alkohol. Am intensivsten blau gefärbt und zum Nachweis kleiner Mengen von Kobaltsalzen besonders geeignet ist die alkoholische Lösung in überschüssigem Rhodanammonium.

Zur Erklärung des Farbumschlages hat man vielfach angenommen, daß die roten Lösungen wasserreiche Hydrate, die blauen dagegen wasserarme oder sogar wasserfreie Salze enthielten. Dagegen ist aber einzuwenden, daß für Kobaltchlorür, wie oben angegeben wurde, schon eine sehr geringe Temperatursteigerung genügt, um ein viel intensiveres Blau hervorzurufen, als das wasserfreie Chlorür in Wirklichkeit zeigt. Auch läßt sich so nicht erklären, warum Kobaltsulfat in allen Entwässerungsstufen rot bis rosa, aber niemals blau erscheint. Nach den Ergebnissen von A. Hantzsch enthalten die blauen Lösungen von Kobaltrhodanür neben monomolekularem Salz das intensiv blaue Komplexsalz  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]\text{Co}$ , das den anderen gleichfalls blauen Doppelsalzen  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]\text{K}_2$  und  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]\text{Hg}$  entspricht.

Ähnliche Produkte mit komplexen Ionen, wie etwa  $\text{CoCl}_4^{2-}$ , dürften auch in dem blauen Chlorürhydrat anzunehmen sein, wogegen die mit Wassermolekülen beladenen Ionen  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  rosa gefärbt sind.

Über die besondere Anordnung der Kobaltsalzmoleküle in der blauen Smalte oder in der blauen Kobaltphosphorsalzperle kann man sich bei der komplizierten Natur dieser festen Stoffe keine nähere Vorstellung machen. Auch ist daran zu erinnern, daß die Färbung farbgebender Stoffe von dem Lösungsmittel ganz wesentlich modifiziert wird (s. z. B. bei Jod).

Kobaltocarbonat,  $\text{CoCO}_3$ , entsteht aus Kobaltchlorürlösung und Calciumcarbonat oder einer mit Kohlensäure gesättigten Natriumbicarbonatlösung bei  $150^\circ$  in hellroten Rhomboedern. Das violettrote Hydrat  $\text{CoCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  geht aus dem anfangs amorphen Niederschlag von Kobaltnitrat mit Natriumbicarbonatlösung bei längerem Stehen in der Kälte hervor.

Die mittels Soda oder Pottasche gefällten Niederschläge sind basische Carbonate von blauer, violetter bis pfirsichblütroter Färbung.

Kobaltoxalat,  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , fällt aus Kobaltosalzen durch Oxalsäure fast vollständig aus als rosafarbenes Pulver, das sich in Wasser oder verdünnter Oxalsäure nicht löst, aber mit Alkalioxalaten lösliche Doppelsalze, wie  $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{K}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , bildet.

Sehr charakteristisch und zur Trennung des Kobalts von Eisen, Nickel, Zink geeignet ist der tiefrote Lack mit  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphthol, der aus 10 proz. essigsaurer Lösung dieses Reagens mit Kobaltosalzen gefällt wird und bei vorsichtigem Verbrennen mit nachfolgendem Glühen an der Luft  $\text{Co}_3\text{O}_4$  hinterläßt.



### Kobalt(3)-, Kobaltisalze.

Das Kobaltihydroxyd löst sich, wie oben schon erwähnt wurde, in Mineralsäuren unter Entwicklung von Sauerstoff bzw. von Chlor lediglich zu Kobaltosalzen. Beständige Salze mit dreiwertigem Kobalt sind stets komplexer Natur, und diese komplexen Verbindungen entstehen aus den entsprechenden Kobaltosalzen schon bei der Oxydation an der Luft, manche auch unter Zersetzung des Wassers. Von nicht komplexen Kobaltisalzen ist das

Kobaltisulfat,  $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ , durch anodische Oxydation einer mit Kobaltosulfat gesättigten achtnormalen Schwefelsäure bei  $0^\circ$  an einer Platinanode erhältlich. Die blaugrünen Kristallblättchen lösen sich in Wasser nur unter Sauerstoffentwicklung und Rückbildung von Kobaltosulfat. Der zugehörige Ammoniumkobaltialaun bildet tiefblaue reguläre Oktaeder.

Kobalticyankalium,  $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{K}_3$ , entsteht beim Zusatz von überschüssigem Cyankalium zu Kobaltosalzlösungen aus dem zunächst gebildeten, sehr unbeständigen dunkelvioletten Kobaltocyankalium,  $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{K}_4$ , durch Luftsauerstoff oder Zersetzung von Wasser unter Wasserstoffentwicklung als blaßgelbe monokline Kristalle, die mit Ferricyankalium isomorph sind, vor diesem sich aber durch eine weit größere Beständigkeit auszeichnen. Bromwasser und Lauge sind zum Unterschied von Nickelcyanür-cyankalium wirkungslos, auch geschlämmtes Quecksilberoxyd greift zum Unterschied von den Eisencyaniden die Lösung beim Kochen nicht an, Mercuronitrat fällt das Mercurosalt,  $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{Hg}_3$ , als weißen Niederschlag, der beim Glühen im Wasserstoffstrom das Metall hinterläßt. (Wichtige Methode zur Bestimmung von Kobalt neben Nickel.)

Auch die freie Säure  $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{H}_3$ , aus dem Kupfer- oder Bleisalz mittels Schwefelwasserstoff abgetrennt, ist sehr beständig, bildet farblose, stark saure Nadeln und kann in einen Ester übergeführt werden.

Kobaltikaliumnitrit,  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_3 + 1$  oder 2 Wasser, fällt aus Kobaltosalzlösungen und überschüssigem Kaliumnitrit bzw. Natriumnitrit und Kaliumchlorid nach dem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure als gelbes Kristallpulver nieder. Hierbei wird das zunächst entstandene Kobaltokaliumnitrit von der frei gemachten salpetrigen Säure zum Kobaltisalz oxydiert. Bei  $15^\circ$  braucht das Kaliumsalz die 1120 fache, das analoge Rubidium- und Cäsiumsalz die 20000 fache Menge Wasser zur Auflösung.

Als Reagens auf die Salze von Kalium, Rubidium und Cäsium dient am besten die braungelbe Lösung des leicht löslichen Natriumsalzes,  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{Na}_3$ , die man aus 30 g kristallisiertem Kobaltnitrat und 50 g Natriumnitrit in 150 ccm Wasser unter Zusatz von 10 ccm Eisessig bereitet. Die mit Kaliumsalzen entstehenden gelben Niederschläge enthalten außer Kalium meist auch Natrium und sind deshalb zur Wägung nicht geeignet. Die Silberkaliumsalze  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_2\text{Ag}$  und  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{KAg}_2$  sind noch viel schwerer löslich als die vorangenannten. Gibt man demnach zur Natriumkobaltinitritlösung zunächst etwas Silbernitrat, so wird hierdurch die Empfindlichkeit der Reaktion ganz außerordentlich gesteigert. Man erkennt so noch 1 Tl. Kalium in 10000 Tln. Wasser an dem sofort ausfallenden gelben Niederschlag. Rubidium und Cäsium sind noch bei 0,7, Thallium bei 0,3 Tln. auf 10000 Tle. Wasser nachweisbar. Ganz unlöslich ist das Mercurosalt,  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{Hg}_3$  (L. L. Burgess).



Die auffallende Beständigkeit des Komplexes  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  ergibt sich unter anderem auch aus der Existenz eines gelben Natriumhydrazinsalzes,  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{NaN}_2\text{H}_4$ , das erst bei langem Verweilen im Vakuum eine Reaktion zwischen Hydrazin und den Nitritgruppen zeigt unter schließlicher Bildung von Natriumnitrosohydrazinkobaltinitrit,  $[(\text{NO}_2)_4\text{Co}(\text{NO}\text{NH}_2)_2]\text{Na}$ . Bei schwach alkalischer Reaktion greift das Hydrazin tiefer in den Komplex ein unter Bildung von Hydroxodinitritohydrazinkobalt,  $[\text{HO}(\text{N}_2\text{O}_4)\text{CoN}_2\text{H}_4\text{NH}_2]_2$ , das beim Erhitzen heftig verpufft.

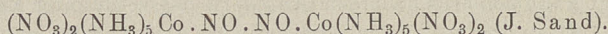
Auch der Ersatz von Nitritgruppen gegen Hydroxyl gelingt durch Einwirkung von Guanidincarbonat auf Kobaltinatriumnitritlösungen. Je nach den besonderen Bedingungen entsteht  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{OH})_3] \cdot 3\text{CN}_3\text{H}_6$ , granatrote Prismen, oder das gleichfalls rote entsprechende Natriumguanidiniumsalz (K. A. Hofmann).

### Kobaltammine.

Die soeben beschriebenen Kobaltverbindungen enthalten das dreiwertige Kobaltatom als Bestandteil saurer Komplexe. Viel zahlreicher sind die Kobaltisalze, in denen basische Komplexe aus dem Kobaltatom mit Ammoniak und ammoniakähnlichen Amminen vorliegen.

Auch die Kobaltosalze nehmen Ammoniak auf und bilden Kobaltamminsalze, wie z. B.  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$  oder  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$ , aber diese Verbindungen sind unbeständig, verlieren in trockenem Zustande leicht einen Teil des Ammoniaks und oxydieren sich in wässriger Lösung schon an der Luft zu den sehr beständigen Kobaltamminen.

Wie hier der Sauerstoff zunächst einwirkt, zeigt die ammoniakalische Lösung vom Kobaltotetramminrhodanid,  $\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4$ , die an der Luft ein Oxykobaltiak,  $(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_5\text{Co} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SCN})_2$ , abscheidet, das mit Wasser unter Sauerstoffentwicklung wieder zerfällt. Der Sauerstoff wird demnach anfänglich nur zum unbeständigen Superoxyd gebunden, ähnlich wie auch Stickoxyd von einer ammoniakalischen Kobaltnitratlösung aufgenommen wird, zu



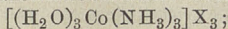
Weiterhin gibt aber das Primäroxyd je nach den besonderen Bedingungen Kobaltammine mit stabilem dreiwertigen Kobalt. Diese sind so außerordentlich zahlreich, daß ein näheres Eingehen hier nicht möglich ist. Die hohe wissenschaftliche Bedeutung dieser von Jörgensen und von A. Werner gründlich erforschten Körperklasse wird in dem besonderen Kapitel über die neuere anorganische Strukturlehre dargelegt werden.

### Kurze Übersicht über die wichtigsten Kobaltammine.

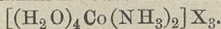
1. Mit dreiwertigem, positivem Radikal. Die außerhalb des Komplexes stehenden, mit X bezeichneten Säurereste sind sämtlich ionisierbar.  
 Hexamminkobaltisalze oder Luteokobaltsalze,  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ , gelb gefärbt;  
 Aquopentamminkobaltisalze oder Roseokobaltsalze,  
 $[\text{H}_2\text{O Co}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_3$ , rosenrot;  
 Diaquotetramminkobaltisalze oder Tetramminroseokobaltsalze,  
 $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_3$ , hochrot;



Triaquotriamminkobaltisalze oder Triamminroseokobaltsalze,

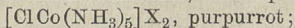


Tetraquodiammin- oder Diamminroseokobaltsalze,

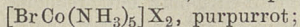


2. Mit zweiwertigem, positivem Radikal. Die innerhalb des Komplexes stehenden Halogenatome oder Säurereste sind im Gegensatz zu den außerhalb stehenden, mit X bezeichneten Säureresten nicht ionisierbar, durch die üblichen chemischen Reaktionen nicht aufzufinden und bleiben beim Übergang von Nitrat in Chlorid, Sulfat oder Carbonat erhalten.

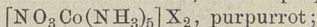
Chloropentamminkobaltisalze, Chloropurpureokobaltsalze,



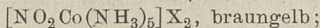
Bromopentamminkobaltisalze, Bromopurpureokobaltsalze,



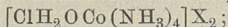
Nitratopentamminkobaltisalze, Nitratopurpureokobaltsalze,



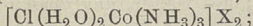
Nitritopentamminkobaltisalze, Xanthokobaltsalze,



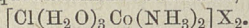
Chloroaquotetramminkobaltisalze, Chloropurpureotetramminkobaltsalze,



Chlorodiaquotriamminkobaltisalze, Chloropurpureotriamminkobaltsalze,

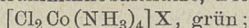


Chlorotriaquodiamminkobaltisalze, Chloropurpureodiamminkobaltsalze,

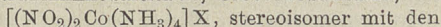


3. Mit einwertigem, positivem Radikal. Von den Halogenatomen oder Säureresten ist nur der außerhalb des Komplexes stehende ionisierbar.

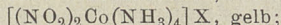
Dichlorotetramminkobaltisalze, Dichloropräseokobaltsalze,



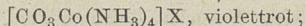
Dinitritotetramminkobaltisalze, Croceokobaltsalze,



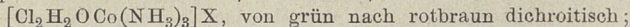
Dinitritotetramminkobaltsalzen, Flavokobaltsalzen,



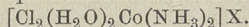
Carbonatotetramminkobaltisalze,



Dichloroaquotriamminkobaltisalze, Dichrosalze,

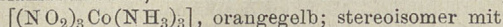


Dichlorodiaquodiamminkobaltisalze, Dichlorodiamminpräseokobaltsalze,

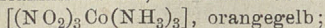


4. Nichtdissoziierende Verbindungen, alle drei Säureäquivalente sind innerhalb des Komplexes gebunden.

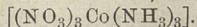
Trinitritotriamminkobalt, Triamminkobaltnitrit von Gibbs,



Trinitritotriamminkobalt, Triamminkobaltnitrit von Erdmann,

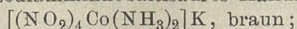


Trinitratotriamminkobalt, Triamminkobaltnitrat,

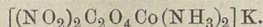


5. Verbindungen mit einwertigem, negativem Kobaltiradikal.

Tetranitritodiamminkobaltsaures Kalium, Kaliumdiamminkobaltnitrit,



Dinitritooxalatodiamminkobaltsaures Kalium,



Diese Zusammenstellung, die noch durch viele ähnliche Beispiele erweitert werden könnte, gibt zunächst einen Begriff von der außerordentlichen Variierbarkeit der Kobaltkomplexe, die erhöht wird durch die Möglichkeit, an



Stelle von Ammoniak das zweibasische Äthylendiamin,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ , einzuführen, wobei meist ausgezeichnet kristallisierende und sehr beständige Analoge entstehen.

Sie läßt klar erkennen:

1. daß die Wertigkeit des Kobaltatoms konstant  $= 3$  bleibt, unbeeinflusst von dem Funktionswechsel der Säurereste oder Halogenatome;

2. daß zum Aufbau des Komplexes neben den Ammoniakmolekülen auch die Moleküle des Wassers dienen können, woraus folgt, daß zwischen Amminen und Hydraten kein prinzipieller Unterschied besteht, wenn auch die Beständigkeit öfters verschieden groß ist.

Diese Analogie zwischen Hydraten und Amminen wurde schon bei den Salzen von Zink und Kupfer betont, und in den Hydraten vom Chromichlorid lernten wir Verbindungen kennen, die den Hexamminen, den Chloropentamminen und den Dichlorotetramminen genau entsprechen.

Die unter 5. gebrachten Beispiele zeigen weiter, daß von den Kobaltamminen Übergänge zu den komplexen Salzen, zumal zum Kobaltkaliumnitrit,  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_3$ , bestehen, so daß demnach auch diese Gruppe von Salzen keine Sonderstellung einnimmt und derselben gesetzmäßigen Ordnung unterliegt wie die Amminosalze.

3. Die Ersetzbarkeit der im valenzchemischen Sinne gesättigten, nullwertigen Wasser- oder Ammoniakmoleküle gegen ungesättigte, ein- oder zweiwertige Säurereste im Komplex lehrt weiter, daß dessen Aufbau von allgemeineren Kräften bewirkt wird, als die von der Valenzlehre angenommenen sind. Diese kommt zwar nach 1. vollständig zur Geltung, aber sie vermag das Zustandekommen der Komplexe nicht zu erklären. Sie bedarf hierzu einer wesentlichen Erweiterung, die sich kurz dahin ausdrücken läßt:

Auch nach der Absättigung der Valenzkräfte sind noch Kräfte vorhanden, welche nichtionisierbare Bindungen und damit die Komplexbildung bewirken. Diese Kräfte unterscheidet A. Werner von den Hauptvalenzen als Nebenvalenzen. Während erstere in den Ionen durch elektrische Ladungen repräsentiert werden können, ist dies bei den Nebenvalenzen nicht der Fall. Der Grund hierfür liegt einfach in der Unteilbarkeit des elektrischen Elementarquantums, nämlich des positiven oder negativen Elektrons. Eine Hauptvalenz entspricht und wird höchstwahrscheinlich auch verursacht von einem solchen Elektron. Nebenvalenzen dagegen sind Teilbeträge der bindenden Kraft und können als solche nicht als Ganzes auftreten. Im Sinne der bei der Einleitung zu den Metallen gegebenen theoretischen Entwicklungen kann man sich vorstellen, daß eine Hauptvalenz stets einem Elektron entspricht, und daß die von diesem ausgehenden Kraftlinien nicht nur in das Kraftfeld eines unmittelbar entgegenstehenden und entgegengesetzt geladenen Elektrons fallen, sondern teilweise auch, als Nebenvalenzen, in anderen Kraftfeldern endigen.

Noch verständlicher, wenn auch zunächst rein hypothetischer Natur ist die Vorstellung, nach der man ein komplexes Salz, sei es Hydrat, Ammin oder komplexe Säure, als Kondensator auffaßt, in welchem die Wasser- oder Ammoniakmoleküle bzw. die innerkomplexen Säurereste die Rolle des Dielektrikums spielen.

4. Summiert man die Anzahl der außer dem Kobaltatom im Komplex gebundenen Moleküle, Reste oder Atome, so findet man stets die Summe gleich 6. Nur hat man für die Carbonato( $\text{CO}_3$ )- oder für die Oxalato( $\text{C}_2\text{O}_4$ )-Gruppe die auch nach der Wertigkeit gegebene Zahl 2 einzusetzen. Diese Zahl, die angibt, wie viele Moleküle, Reste oder Atome außer dem zentralen Metallatom erforderlich sind, um einen vollen Komplex auszubauen, nennt Werner die Koordinationszahl. Sie beträgt hier, wie in den meisten früher besprochenen Fällen, sechs. Siehe z. B. die Fluorsäuren von Silicium, Titan, die Chlorosäuren von Zinn, Blei, später auch von Platin, die Hydroxo-



säuren von Zinn und Blei oder Platin und vor allem die Cyanosäuren vom Eisen und Kobalt sowie das Kobaltkaliumnitrit.

Die tiefere Bedeutung dieser Koordinationszahl wird im Kapitel über neuere anorganische Strukturlehre klargelegt werden.

## Platinmetalle.

Diese Elemente bilden eine natürliche Familie sowohl wegen des gemeinsamen Vorkommens in der Natur als auch wegen ihrer vielfach übereinstimmenden physikalischen und chemischen Eigenschaften. Sie sind sämtlich schwer schmelzbar, von hohem spezifischen Gewicht und zeigen mit Ausnahme von Osmium große Beständigkeit gegen chemische Agenzien, so daß die Mehrzahl unter die edelsten Metalle zu zählen ist. Im gebundenen Zustande neigen sie wegen ihrer geringen Elektroaffinität ganz besonders stark zur Komplexbildung, und ihre salzartigen Verbindungen geben nur in den seltensten Fällen normale Ionenreaktionen. Die Chemie der Platinmetalle ist deshalb außerordentlich kompliziert und mannigfaltig; sie erfordert ein besonderes Studium und kann hier nur teilweise berücksichtigt werden.

Nach dem spezifischen Gewicht teilt man die Platinmetalle ein in die leichten Platinmetalle Ruthenium, Rhodium, Palladium vom spez. Gew. 11,9 bis 12,6 und in die schweren Platinmetalle Osmium, Iridium, Platin vom spez. Gew. 21,4 bis 22,5.

**Vorkommen.** Mit Platina, dem Deminutivum des spanischen Wortes Plata = Silber, bezeichnete man die zuerst in Südamerika im Sande der Flüsse aufgefundenen Metallkörner, deren Natur Wollaston (1803), Tennant (1804), Claus (1845) analytisch erforschten.

Die Platinmetalle kommen nur im gediegenen Zustande, vereint und meist mit Eisen, Kupfer, Blei legiert vor als Körner oder seltener in Klumpen bis zu 8 kg Gewicht. Als Muttergestein ist der Olivin anzusehen, der neben Chromeisenstein an einigen Orten, wie am Ural, deutlich erkennbare Körner von Platinerz enthält. Es scheint, daß das ursprüngliche Platinerz im wesentlichen aus Eisen, Chrom und den Platinmetallen bestanden hat und später bei höherer Temperatur teilweise oxydiert worden ist, wodurch die Platinmetalle angereichert wurden. Indem der Olivin durch Wasser in Serpentin umgewandelt und dieser weiterhin zertrümmert wurde, gelangte das Platinerz in den Schutt und Sand, wo es durch fließende Gewässer seinem hohen spezifischen Gewicht entsprechend zusammen mit Gold, Chromeisenstein, Magneteisen, Titan-eisen sich stellenweise ansammelte. Aus diesem natürlichen Schwemmprozeß stammen alle gegenwärtig ausgebeuteten Platinlagerstätten. Diese finden sich am Ural bei Nischney-Tagilsk, in den brasilianischen Provinzen Matto Grosso und Minas Geraës, Columbien, Mexiko, Borneo, sowie von geringerer Ergiebigkeit im Goldsand von Kalifornien, Kanada, Nord-Carolina. Auch die goldführenden Sande des Rheines und des Harzgebirges enthalten etwas Platin.



Sehr kleine Mengen Platin kommen wohl auch in Silbererzen vor, weshalb alles Silber, das nicht aus der Scheidung stammt, platinhaltig ist.

Zur Aufbereitung bedient man sich eines mechanischen Waschverfahrens, das bei dem hohen spezifischen Gewicht der Platinkörner leicht ausführbar ist.

Die jährlich gewonnenen Mengen Platinerz hängen ab von der Ergiebigkeit der Regenfälle, welche die natürlichen und künstlichen Schwemmprozesse bewirken und sind deshalb starken Schwankungen unterworfen. Da in den letzten 20 Jahren die Nachfrage größer geworden ist als die Produktion, sind die Preise für die Platinmetalle in dauerndem Ansteigen. Weitaus die größten Platinmengen liefert der Ural, dessen Lager fast ganz in den Händen der Société du platin sind.

Platinproduktion: 1905 Rußland 5240 kg, Südamerika (Columbien) 300 kg; 1909 Rußland 5730 kg; 1910 Rußland 9000 kg, Columbien 300 kg, Kalifornien 10 kg; 1911 Rußland 8400 kg; 1912 Rußland 9600 kg, Columbien 370 kg.

Die außerordentlichen Preisschwankungen zeigt folgende Angabe: Rohplatin mit 83 Proz. Pt kostete (1910) im Januar 2700 *M.*, im Dezember 4170 *M.*, gereinigtes Platin im Januar 3740 *M.*, im Dezember 5000 *M.* für 1 kg.

Der durchschnittliche Jahrespreis war für 1 kg Platin: 1870 = 600 *M.*, 1893 = 1800 *M.*, 1895 = 700 *M.*, 1901 = 3400 *M.*, 1910 = 3900 *M.*

Die Mengenverhältnisse der einzelnen Platinmetalle, wie sie im Erz gefunden werden, sind zwar nicht gleichmäßig und wechseln nach Herkunft und nach der angewandten Analysenmethode; doch liegen sie ungefähr in der Nähe folgender Zahlen, die für einen Platinklumpen aus Nischney-Tagilsk bestimmt wurden: 87,3 Proz. Pt, 0,7 Proz. Ir, 0,3 Proz. Rh, 0,5 Proz. Pd, 0,4 Proz. Ru, 0,9 Proz. Osmium-Iridium, 9 Proz. Fe.

Die technische Trennung dieser Metalle beruht zunächst auf der Behandlung mit Königswasser, wobei etwas Osmium als Tetroxyd verflüchtigt wird und Osmium-Iridium größtenteils zurückbleibt, während die anderen Metalle in Lösung gehen. Zu dieser Lösung setzt man Kalkmilch, bis die saure Reaktion größtenteils abgestumpft ist, wodurch Eisen, Kupfer, Iridium, Rhodium und ein Teil des Palladiums als Hydroxyde gefällt werden; das Filtrat wird eingedampft und gegläht, so daß metallisches Platin mit etwas Palladium und Spuren der anderen Platinmetalle hinterbleibt.

Vollständiger gelingt die Reinigung des Platins durch Abdampfen der Königswasserlösung bis auf 125° (um den Iridiumchloridchlorwasserstoff,  $\text{IrCl}_6\text{H}_2$ , in Iridiumtrichlorid überzuführen) und Fällen von Platinchloridchlorwasserstoff mit Salmiak als Platinsalmiak,  $\text{PtCl}_6(\text{NH}_4)_2$ , der durch Glühen in Platinschwamm übergeführt wird, aus dem dann im Kalktiegel mit dem Knallgasgebläse das geschmolzene Platin hervorgeht. Die Rückstände, welche nach dem Auflösen des Erzes in Königswasser hinterbleiben, und die Mutterlaugen nach der Ausfällung von Platinsalmiak dienen als Rohmaterial für die Gewinnung der anderen Platinmetalle. Hierauf, wie auf die neuerdings gebräuchlichen Verfahren zur Darstellung von völlig reinem Platin, wie solches Heraeus in Hanau zu Platingeräten verarbeitet, kann hier nicht näher eingegangen werden.

### Platin, Pt,

Atomgewicht 195,2 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 2 und 4,

Schmelzpunkt 1755°, spezifisches Gewicht 21,4 bis 21,48, spezifische Wärme 0,0314 bis 0,0324.

**Eigenschaften.** Reines Platin ist grauweiß, metallglänzend, etwa so weich wie Kupfer und sehr dehnbar, so daß es in dünne Bleche und Folien ausgehämmt oder gepreßt und zu sehr feinen Drähten aus-



gezogen werden kann. In der Weißglut läßt es sich schweißen, weshalb man früher den aus Platinsalmiak erhaltenen Platinschwamm, ohne ihn zu schmelzen, durch Hämmern und Pressen auf Platingeräte verarbeiten konnte. Ein Gehalt an Iridium macht das Platin spröder und härter, auch widerstandsfähiger gegen chemische Agenzien. Geschmolzenes Platin nimmt Sauerstoff auf und gibt ihn beim Erkalten unter Spratzen wieder ab. Rotglühendes Platin läßt Wasserstoff im Gegensatz zu anderen Gasen leicht hindurchdiffundieren.

**Verwendung.** Als Edelmetall wurde das Platin in Rußland zeitweise zu Münzen verarbeitet, doch hat der schwankende Preis und die steigende Nachfrage von seiten der Industrie diesen Versuch bald zwecklos erscheinen lassen. Zur Fassung von Edelsteinen eignet sich das Platin wegen seines weißen Glanzes und seiner Beständigkeit gegen Schweiß, Schwefelwasserstoff usw. gut, und diese Verwendung ist teilweise schuld an der Preissteigerung der letzten Jahrzehnte. Außerdem wird viel Platin verbraucht für Zahnplomben und feinere chirurgische Instrumente, wie Glühröhren zum Ausbrennen von Wucherungen.

Größere Mengen Platin dienten früher zum Plattieren der Spitzen von Blitzableitern, um diesen eine rostfreie, gut leitende Oberfläche zu verleihen. Die Verwendung von Platin als Elektrodenmaterial für elektrolytische Prozesse strebt man des hohen Preises wegen zwar möglichst einzuschränken und dieses durch andere Materialien, wie Graphit oder geschmolzenen Magnetit, zu ersetzen, ist aber für einige Zwecke, wie z. B. die Darstellung von Perchlorat, doch auf Platinanoden angewiesen.

Unersetzlich ist das Platin als Gerätemetall für den Chemiker wegen seines hohen Schmelzpunktes und wegen seiner Beständigkeit gegen alle Säuren mit Ausnahme von Königswasser. Auch Alkalicarbonate greifen im Schmelzfluß kaum an, wohl aber Ätzalkalien, Salpeter, Sulfide, Thio-sulfate, Cyankalium, Phosphate und Silikate, diese beiden in Gegenwart von Kohle. Letztere allein bewirkt schon eine Auflockerung des Gefüges, und beim Glühen eines Platintiegels auf einem rußenden Brenner wird das Metall grau und brüchig.

Silicium und wohl auch alle Metalle legieren sich mit dem Platin bei Rotglut und bewirken das Durchschmelzen der Geräte, weil diese Legierungen sämtlich leichter schmelzbar sind als das reine Metall. Schmelzendes Lithiumchlorid oder Magnesiumchlorid greifen Platintiegel stark an und bewirken die Absonderung schön ausgebildeter regulärer Platinkristalle.

Bei der Verwendung von Platintiegeln für die quantitative Bestimmung von Glührückständen ist zu beachten, daß manche Platingeräte älterer Darstellung unter anderen Platinmetallen auch Osmium und Ruthenium enthalten, die bei längerem Glühen an der Luft als Tetroxyde verflüchtigt werden und dadurch einen erheblichen Gewichtsverlust verursachen können. Deshalb sind Platintiegel vor dem Gebrauch durch Ausschmelzen mit Kaliumbisulfat und längeres Glühen vor dem



Gebläse zunächst auf konstantes Gewicht zu bringen. Oberhalb 1100° erleiden auch die gereinigten Metalle Platin und Iridium einen fortschreitenden Gewichtsverlust, der mit wachsendem Sauerstoffdruck der Umgebung zunimmt und auf der Bildung flüchtiger Oxyde beruhen dürfte. Palladium geht wohl als solches flüchtig, da die Gewichtsabnahme von der Natur des umgebenden Gases unabhängig ist.

**Katalytische Wirkungen.** Wichtig ist die Erfahrung, daß die Platinmetalle Verbrennungsvorgänge sehr stark beschleunigen, weshalb die Veraschung von Filtern in Platintiegeln schneller verläuft als in Porzellantiegeln. Hierher gehören auch die früher schon erwähnten Verwendungen des Platinkontakts zur Entzündung von Wasserstoff an der Luft, zur Darstellung von Schwefeltrioxyd aus Schwefeldioxyd und Luft, zur Darstellung von Stickoxyd aus Ammoniak und Luft und die Bildung von Ammoniumnitrit unter ähnlichen Bedingungen. Diese katalytischen Wirkungen der Platinmetalle sind so außerordentlich stark, daß sich darauf ein höchst empfindlicher Nachweis dieser Stoffe gründen läßt.

Nach L. J. Curtman tränkt man mit der Königswasserlösung dünnes Asbestpapier und erhitzt dasselbe zur Rotglut. Dieses Asbestpapier wird dann in den kalten Gasstrom eines Bunsenbrenners mit offener Luftzufuhr gebracht. Ist Platinmetall zugegen, so beginnt das Asbestpapier zu glühen, und zwar wenn (unter günstigsten Umständen) von Platin nicht weniger als 0,002 mg, von Palladium nicht weniger als 0,0005 mg, von Iridium 0,005 mg, Rhodium 0,001 mg zugegen ist. Osmium und Ruthenium sind unwirksam.

Sehr einfach läßt sich die Kontaktwirkung des Platins vorführen, wenn man einen Platintiegel in einem weiten Tondreieck aufhängt, mit einem Bunsenbrenner zum Glühen bringt, dann die Flamme für einige Sekunden abstellt und neuerdings das Leuchtgas-Luftgemisch gegen den Tiegelboden aufsteigen läßt. Dieser wird bald hellglühend, ohne daß sich das Leuchtgas, welches nur in der Umgebung des Tiegels verbrannt wird, entzündet (Oberflächenverbrennung).

Die Platinröucherlampen (s. Fig. 110) sind gewöhnliche Spirituslampen, über deren Dochtende eine Spirale aus dünnem Platindraht oder ein Zylindermantel aus Platindrahtnetz angebracht ist. Zündet man die mit einem Gemenge von Alkohol und Äther gefüllte Lampe an und löscht sie aus, sobald das Platin glüht, so bleibt dieses dennoch glühend, indem die Dämpfe an seiner Oberfläche weiter oxydiert werden. Durch Beimischung von Methylalkohol oder wohlriechenden Essenzen werden Formaldehyd und andere flüchtige Stoffe als Dämpfe im Zimmer verteilt, weil diese Art der Verbrennung nur eine unvollständige ist.

Je feiner verteilt das Platin ist und je geringer die Wärmeleitung dadurch wird, um so wirksamer sind solche Kontakte. Dünne, oberflächlich durch Eintauchen in Platinchloridlösung und Glühen gerauhte Platindrähte oder Drahtnetze eignen sich deshalb besser als dickere blanke Stücke. In dem durch Tränken von Asbest mit 1- bis 2proz. Platinchloridlösung und Glühen hergestellten Platinasbest sind die genannten Bedingungen noch besser erfüllt. Auch Platinschwamm,



aus Platinsalmiak durch schwaches Glühen hergestellt, ist ein guter Kontakt für Verbrennungsreaktionen. Noch wirksamer und besonders für Reaktionen in wässrigen Flüssigkeiten geeignet ist der Platinmohr. Diesen stellt man am besten dar durch Reduktion einer 10 proz. Platinchloridlösung mit Formaldehyd und Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur. Nach 12 Stunden wird abfiltriert und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Platin anfängt als schwarze Flüssigkeit durchzulaufen. Dann wird auf porösem Ton abgesaugt und das kohlschwarze Pulver im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Am wirksamsten, zumal gegen Wasserstoffperoxyd (s. dort), ist das braune, kolloid gelöste Platin. Dieses gewinnt man entweder nach Bredig durch kathodische Zerstäubung von dünnem Platindraht unter schwach alkalischem Wasser oder durch Reduktion einer sehr verdünnten Platinchloridlösung (1:2000) mit Hydrazinhydratlösung gleicher Konzentration in Gegenwart von 0,5 Proz. arabischem Gummi oder Dextrin (Gutbier). Als rotes, dem Goldpurpur von Cassius entsprechendes Kolloid erhält man nach L. Wöhler das Platin durch Reduktion sehr verdünnter Platinchloridlösungen mit zinnchloridhaltigem Zinnchlorür.

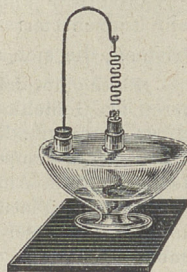
Fein verteiltes Platin nimmt große Mengen Wasserstoff auf und aktiviert diesen, so daß man hierdurch ähnliche, wenn auch schwächere Reduktionswirkungen in Flüssigkeiten herbeiführen kann, wie mit Palladium oder Nickel.

Ein schlimmer Übelstand ist die große Empfindlichkeit aller aus Platin oder Platinmetallen bestehenden Kontakte und Katalysatoren gegen Kontaktgifte, wie Kohlenoxyd, Cyanwasserstoff, Phosphor, Arsen und Schwefelwasserstoff oder organische Schwefelverbindungen. Diese Gifte vermögen schon in außerordentlich kleinen Mengen die Wirksamkeit aufzuheben, besonders für Reaktionen bei mittlerer Temperatur (s. unter Wasserstoffperoxyd und Schwefeltrioxyd - Kontaktprozeß).

### Platinverbindungen.

Obwohl das kompakte Metall ein ausgesprochenes Edelmetall ist, vermag doch feinst verteiltes Platin schon bei 100° gegen 2 Proz. Sauerstoff aufzunehmen. In reinem Zustande sind bekannt das Oxydul,  $PtO$ , dessen Hydroxyd aus Kaliumplatinchlorürlösung mittels Laugen als schwarzer Niederschlag gefällt wird, das Platin(4)-Oxyd,  $PtO_2$ , aus dem gelblichbraunen Hydroxyd durch gelindes Erhitzen dargestellt, und das Platin(6)-Oxyd,  $PtO_3$ . Letzteres wurde von L. Wöhler durch anodische Oxydation einer Lösung des Dioxydhydrats in Kalilauge als goldglänzende, alkalihaltige Blättchen erhalten, die durch verdünnte Essigsäure das rotbraune Trioxyd ergeben. Dieses verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasser Sauerstoff und ist nach F. Förster (Lehr-

Fig. 110.



Räucherlampe  
nach Davy.



buch der Elektrochemie) zusammen mit dem Dioxidhydrat der für das Potential von Platinanoden in Sauerstoff entwickelnden Elektrolyten maßgebende Stoff.

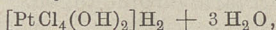
Platin(4)-Chlorid, Platinchlorid,  $\text{PtCl}_4$ , wird durch Erhitzen von Platinchloridchlorwasserstoff im Chlorstrom auf 350 bis 370° als rostbraune Masse erhalten, bei 435° entsteht das schwarzgrüne Trichlorid,  $\text{PtCl}_3$ , bei 580° das braungrüne Dichlorid,  $\text{PtCl}_2$  (L. Wöhler).

Dampft man die Königswasserlösung von Platin mit Salzsäure wiederholt zur Trockne, so entsteht die gelbe Chloroplatinsäure oder der Platinchloridchlorwasserstoff,  $\text{PtCl}_6\text{H}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , der sich in Wasser, Alkohol, Äther leicht löst und mit Ammonium, Kalium, Rubidium, Cäsium die dort schon erwähnten gelben, oktaedrischen Kristalle bildet, die nach der angegebenen Reihenfolge in Wasser zunehmend schwerer löslich sind und durch Alkohol quantitativ gefällt werden. Das Natriumplatinchlorid,  $\text{PtCl}_6\text{Na}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , dagegen kristallisiert nur aus sehr konzentrierter wässriger Lösung in großen, orangegelben, triklinen Prismen, die sich auch in Alkohol auflösen.

Platinchloridchlorwasserstoff ist erheblich schwieriger zum Metall zu reduzieren als Goldchlorid. Während letzteres durch salpetrige Säure, schweflige Säure, Oxalsäure, Eisenvitriol, salzsaures Hydroxylamin in Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur alles Gold ausscheidet, muß ersterer zur vollständigen Reduktion mit Ameisensäure wiederholt abgedampft werden. Obwohl das Potential des Platins um etwa 0,86 Volt edler ist als dasjenige des Wasserstoffs, wirkt dieser doch erst nach längerer Zeit im Sonnenlicht reduzierend. Dabei macht man die interessante Beobachtung, daß zunächst keine sichtbare Veränderung erfolgt; sowie aber Spuren von Platin sich gebildet haben, schreitet die Reduktion schnell fort, weil der im Platin gelöste Wasserstoff infolge seines metallischen Zustandes weit wirksamer ist als der gasförmige molekulare.

Zink, Eisen und andere unedle Metalle scheiden pulveriges schwarzes Platin ab, Hydrazin und Formaldehyd in alkalischer Lösung geben zunächst braunes, kolloides Platin.

Die komplexe Natur der Chloroplatinsäure ergibt sich aus dem Verhalten gegen Silbernitrat, das zunächst kein Chlorsilber, sondern das gelbe Silbersalz,  $\text{PtCl}_6\text{Ag}_2$ , ausfällt. Dieses wird zwar durch warmes Wasser zerlegt, aber man erhält nicht das nach der Gleichung  $\text{PtCl}_6\text{Ag}_2 = 2\text{AgCl} + \text{PtCl}_4$  erwartete Platinchlorid, sondern statt dessen die in großen monoklinen Prismen kristallisierende Dihydroxotetrachloroplatinsäure,



deren Alkalisalze im Sonnenlicht und bei alkalischer Reaktion in der Wärme schließlich übergehen in die Verbindungen der Hexahydroxoplatinsäure,  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{H}_2$ .

Aus dem Silbersalz der Tetrachloroplatinsäure,  $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]\text{Ag}_2$ , entsteht bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad neben Chlorsilber die Dichloroplatinsäure,  $[\text{PtCl}_2(\text{OH})_4]\text{H}_2$ . Diese liefert mit überschüssigem Ammoniak in der Wärme einen rotbraunen Niederschlag von Knallplatin,  $\text{NH}_3[\text{Pt}(\text{OH})_5]_2$ ?, der sich bei schwachem Erhitzen schwärzt und dann explodiert. Mit Pyridin entsteht auch ein braunes Knallplatin,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}[\text{Pt}(\text{OH})_5]_2$ ?

Wie bei dem vierwertigen Zinn und Blei erhält sich demnach auch beim vierwertigen Platin der Komplex  $[\text{MeX}_6]\text{H}_2$ , wenn man von der Chlorosäure zur Hydroxosäure übergeht. Es besteht demnach kein



prinzipieller Unterschied zwischen Sauerstoffsäuren und den früher als Doppelverbindungen (oder Molekülverbindungen) angesehenen Chlorosäuren. Beide sind nach derselben Gesetzmäßigkeit und von denselben Kräften aufgebaut. Die Koordinationszahl 6 ist auch hier wie bei den Kobaltikomplexen maßgebend.

Platin(2)-Chlorid, Platinchlorür,  $\text{PtCl}_2$ , wird am besten dargestellt aus der Chloroplatinsäure durch Erhitzen auf  $240^\circ$  als braunes, in Wasser unlösliches Pulver. Im Kohlenoxydstrom bilden sich beim Erwärmen schön gelbe, etwas flüchtige Verbindungen:  $\text{PtCl}_2 \cdot \text{CO}$ ,  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{CO}$ ,  $2\text{PtCl}_2 \cdot 3\text{CO}$ . Auch Phosphortrichlorid wird angelagert zu  $\text{PtCl}_2 \cdot \text{PCl}_3$ ,  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{PCl}_3$ ,  $2\text{PtCl}_2 \cdot \text{PCl}_3$ , aus denen durch teilweise Hydrolyse die platinchlorürphosphorigen Säuren, wie  $\text{PtCl}_2 \cdot \text{P}(\text{OH})_3$ , hervorgehen.

In Salzsäure oder Kaliumchloridlösungen wird Platinchlorür gebunden zu Platinchlorürchlorwasserstoffsäure, Tetrachloroplatosäure,  $[\text{PtCl}_4]\text{H}_2$ , oder Platinchlorürchloralkalium, Kaliumtetrachloroplatatoat,  $[\text{PtCl}_4]\text{K}_2$ . Dieses Salz wird am einfachsten durch längeres Kochen von Kaliumplatinchlorid mit Kaliumoxalatlösung dargestellt und kristallisiert in schön granatroten Prismen.

Durch Umsetzen mit Kaliumnitrit entsteht daraus Kaliumplatonitrit, Kaliumtetranitritoplatatoat,  $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]\text{K}_2$ , in farblosen monoklinen Kristallen; mit Kaliumsulfid das Kaliumplatosulfid, Kaliumtetrasulfidoplatatoat,  $[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]\text{K}_6$ , in schwach strohgelben, sechsseitigen Prismen; mit Cyankalium das Kaliumplatincyannür, Kaliumtetracyanoplatatoat,  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{K}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , in rhombischen Kristallen, die bei durchfallendem und quer auf die Säulenachse treffendem Licht gelb, bei in der Richtung der Achse auffallendem Licht lebhaft blau erscheinen.

Dieser prächtige Pleochochromismus (Vielfarbigkeit) zeigt sich auch bei den anderen Salzen der Cyanoplatosäure,  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{H}_2$ , wie dem Baryumsalz,  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ : tief citronengelbe, durchsichtige Kristalle, welche auf den Prismenflächen violettblau schillern, in der Achsenrichtung mit gelbgrüner Farbe durchsichtig sind. Dieses Salz wird, auf steifem Karton aufgetragen, gebraucht, um Kathodenstrahlen, Röntgenstrahlen und die  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Strahlen der radioaktiven Stoffe als gelbgrünes Fluoreszenzlicht sichtbar zu machen.

Sehr charakteristische Ammine vom zweiwertigen Platin erhält man bei der Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorürchloralkalium,  $[\text{PtCl}_4]\text{K}_2$ .

Zunächst entsteht das grüne, unlösliche Salz von Magnus,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$ , dann das farblose erste Chlorid von Reiset,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ , hieraus beim Erhitzen das zweite Chlorid von Reiset,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ . Mit Ammoniumcarbonat statt Ammoniak erhält man das isomere gelbe Chlorid von Peyrone,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ . Ferner ist bekannt das orange gelbe Salz von Cossa,  $[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]\text{K}$ , aus Kaliumplatinchlorür und den vorausgehenden zugänglich.

Ähnlich wie mit Ammoniak verbindet sich das Platinchlorür auch mit organischen Sulfiden, wie Methylsulfid,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ , zu ausgezeichnet kristallisierten Komplexsalzen. Man kennt, wie bei Reisets zweitem Chlorid und Peyrones Chlorid, zwei isomere Formen von  $[\text{Cl}_2\text{Pt} \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}]$ , und auch das Analoge zum grünen Salz von Magnus, nämlich  $[\text{Pt} \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S}]\text{PtCl}_4$ , ist bekannt.

Überblickt man diese komplexen Platosalze, so erkennt man, daß hier neben dem zentralen Platinatom stets vier Moleküle, Reste oder Atome, den Komplex aufbauen. Die Koordinationszahl ist 4. Auch sieht man, daß Ammoniak, Chlor, Cyan, Nitrit- und Sulfidgruppen sowie



Alkylsulfid einander hinsichtlich der Komplexbildung äquivalent sind. Wie bei den Kobaltkomplexen gehören Ammine und komplexe Salze zu demselben einheitlichen Verbindungstypus, und es gilt das dort Gesagte auch hier. Die Bedeutung der Komplexzahl 4 wird in dem Kapitel über anorganische Strukturlehre erläutert werden.

Bei den vom vierwertigen Platin abgeleiteten Amminen, wie  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl}_5)]\text{K}$  und der Hexachloroplatinsäure,  $[\text{PtCl}_6]\text{H}_2$ , sowie der Hexahydroxoplatinsäure,  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{H}_2$ , ist der schrittweise Übergang vom Ammin zur Säure noch deutlicher zu erkennen.

Hier ist aber wie bei den Kobaltkomplexen die Koordinationszahl = 6.

**Palladium, Pd**, Atomgewicht 106,7 (Sauerstoff = 16),

Schmelzpunkt 1587°, spezifisches Gewicht 11,9.

Außer im Platinerz findet sich Palladium mit Gold legiert in der sogenannten Jacutinga der brasilianischen Itabirite, sowie neben Gold und Selenblei zu Tilkerode am Harz und in sehr geringer Menge fast in jedem Silber aus der Treibarbeit.

Die Trennung vom Gold sowie von den aus der Mutterlauge des Platinsalmiaks mit Kupfer oder Zink gefällten Metallen beruht auf der Löslichkeit von Palladium in heißer Salpetersäure, sowie auf der Fällbarkeit als rotes Kaliumchloropalladat,  $[\text{PdCl}_6]\text{K}_2$ , und auf der keinem anderen Metall sonst zukommenden Fähigkeit, aus Quecksilbercyanidlösung das Cyan glatt zu fällen als unlösliches Palladiumcyanür. Vom Silber läßt sich das Palladium als lösliches Chlorür leicht trennen.

**Verhalten.** Palladium ist ein silberweißes Metall von so starkem Glanz, daß es, auf Silber galvanisch niedergeschlagen, dessen Lichtreflexion und Haltbarkeit erhöht. Beim Erhitzen an der Luft läuft das Palladium unter Oxydation mit bunten Irisfarben an; von Säuren wird es viel leichter gelöst als die anderen Platinmetalle und nähert sich hierin am meisten dem Silber. Warme Salpetersäure löst zu Palladonitrat,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , das aus der dunkelbraunen Lösung in langen, braungelben, äußerst zerfließlichen Prismen auskristallisiert. In kochender Schwefelsäure ist es wenig löslich, leichter in schmelzendem Kaliumbisulfat. Fein verteiltes Palladium wird auch von Salzsäure unter Luftzutritt, schneller von Königswasser, gelöst zur braunen Chlorosäure,  $\text{PdCl}_6\text{H}_2$ , deren Lösung aber schon beim Kochen Chlor abgibt und in Palladiumchlorür,  $\text{PdCl}_2$ , übergeht.

Palladiumchlorür,  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , kristallisiert aus der wässrigen Lösung in rotbraunen, zerfließlichen Kristallen. Das wasserfreie, im Chlorstrom aus dem Metall dargestellte Chlorür ist granatrof gefärbt.

Kaliumpalladiumchlorür,  $\text{PdCl}_4\text{K}_2$ , kristallisiert in braungelben, mit Kaliumplatinchlorür isomorphen Säulen.

Die braune Lösung von Palladiumchlorür ist namentlich in Gegenwart von Natriumacetat sehr empfindlich gegen reduzierende Ein-



wirkungen und färbt sich, in Papier aufgesaugt, in einer Atmosphäre von Leuchtgas, Kohlenoxyd, Äthylen, Wasserstoff bald schwarz.

Kaliumhexachloropalladeat,  $[\text{PdCl}_6]\text{K}_2$ , kristallisiert aus der mit Chlor gesättigten Lösung in kleinen roten Oktaedern, die beim Erwärmen oder längeren Kochen mit Wasser Chlor abgeben und in das Chlorür übergehen.

Palladiumjodür,  $\text{PdJ}_2$ , fällt aus Palladiumsalzlösungen durch Jodkalium als schwarzer charakteristischer Niederschlag aus, der in Wasser und Alkalien unlöslich ist, sich aber im Überschuß von Jodkalium mit dunkelbrauner Farbe auflöst.

Kaliumpalladonitrit,  $\text{Pd}(\text{NO}_2)_4\text{K}_2$ , scheidet sich als gelber, kristalliner Niederschlag ab, der in viel Wasser löslich ist.

Palladiumcyanür,  $\text{Pd}(\text{CN})_2$ , wird aus den Palladiumsalzlösungen durch Quecksilbercyanid als amorpher, gelblichweißer Niederschlag gefällt, der in Wasser unlöslich, in Salzsäure schwer, in Ammoniak leicht löslich ist. Obwohl das Quecksilbercyanid in wässriger Lösung keine Cyanionen enthält, fällt es Palladiumcyanür dennoch sofort aus, ein Beweis gegen die öfters aufgestellte Behauptung, daß zum schnellen Umsatz in wässrigen Lösungen nur die betreffenden Ionen befähigt seien (s. bei Quecksilbercyanid).

Mit Ammoniak liefert das Palladiumchlorür eine Reihe von Palladosamminen, die den Amminen des zweiwertigen Platins vielfach entsprechen, aber gegen Säuren und heißes Wasser unbeständiger sind als diese.

Besonders charakteristisch ist das gelbe Palladosamminchlorid,  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ , weil es in kaltem Wasser fast unlöslich ist und aus der Lösung im Ammoniakwasser durch Salzsäure wieder abgeschieden wird. Mittels dieser Verbindung kann man das Palladium vorteilhaft reinigen. Beim Erhitzen hinterbleibt Palladiumschwamm.

Die wichtigste Eigenschaft des Palladiums ist seine Fähigkeit, sich mit Wasserstoff (s. dort) sehr leicht zu legieren und dabei diesen wirksam zu aktivieren.

Selbst blankes Palladiummetall nimmt als Blech oder Draht nach dem Erwärmen auf  $100^\circ$  beim Abkühlen etwa das 600fache Volumen gasförmigen Wasserstoff auf, ohne dabei sein metallisches Aussehen zu verändern. Am schnellsten und vollständigsten läßt sich Palladiumblech als Kathode in verdünnter Schwefelsäure mit Wasserstoff sättigen, wobei aber infolge der immerhin nicht ganz unbedeutlichen Volumenausdehnung das Blech sich krümmt und leicht Risse bekommt. Solches Blech gibt, in eine Flamme gehalten, den Wasserstoff brennend wieder ab. Palladiumschwamm absorbiert 850 Vol. Wasserstoff bei Normaldruck und  $15^\circ$ . Bei niederer Temperatur nimmt die Menge des aufgenommenen Wasserstoffs zu, und dieses Plus entweicht bei gewöhnlicher Temperatur wieder. Bei  $40$  bis  $50^\circ$  ist fast alles Gas entwichen; doch lassen sich die letzten Reste erst bei schwacher Glut austreiben. Bringt man pulveriges oder sonst lockeres Wasserstoffpalladium an die Luft, so verbrennt es mit glänzender Feuererscheinung (A. Gutbier).

Nach C. Paal nimmt Palladiummohr in wässriger Suspension das 1200fache Volumen Wasserstoff auf, während es in trockener Form nur das 870fache Volumen zu absorbieren vermag. In kolloider Lösung kann 1 Vol. eines Präparats mit etwa 50 Proz. Pd das nahezu 3000fache Volumen Wasserstoff aufnehmen.

Auch Legierungen von Palladium mit Silber (bis zu 40 Proz.) nehmen Wasserstoff mindestens so leicht auf wie das reine Metall. Stets ist die von



der Legierung gelöste Wasserstoffmenge proportional der Quadratwurzel aus dem Gasdruck und nimmt mit steigender Temperatur ab (A. Sieverts).

Mit fein verteiltem und noch besser mit kolloid gelöstem Palladiumwasserstoff haben C. Paal sowie Skita zahlreiche wichtige Reduktionen organischer Verbindungen durchgeführt. Für technische Zwecke ist aber die Reduktion mit Nickel und Wasserstoff vorzuziehen.

Palladiumschwarz wirkt auch als Katalysator bei Oxydationsprozessen, und zwar nach H. Wieland in der Weise, daß durch das Palladium zunächst dem Objekt Wasserstoff entzogen wird, der dann durch Luftsauerstoff oder andere Oxydationsmittel zu Wasser oxydiert wird. Durch solche primäre Dehydrierung wird Kohlenoxyd über das intermediäre Hydrat, nämlich über die Ameisensäure hinweg, zu Kohlendioxyd, und die Aldehyde werden über die Hydrate weg zu den Carbonsäuren oxydiert. Auch Traubenzucker wird bis zu Kohlensäure oxydiert.

**Iridium, Ir**, Atomgewicht 193,1 (Sauerstoff = 16),

Schmelzpunkt gegen 2300°, spezifisches Gewicht 22,4.

Im Platinerz ist das Iridium teilweise mit dem Platin legiert, teilweise mit dem Osmium zu Osmiridium vereinigt. Letzteres kommt auch neben dem Platinerz als selbständiges Mineral vor und hinterbleibt beim Auflösen von Platinerz im Königswasser größtenteils ungelöst.

### Darstellung.

Der in Königswasser lösliche Teil des Iridiums fällt auf Zusatz von Salmiak mit dem Platinsalmiak gemischt als rotschwarzer Iridiumsalmiak,  $[\text{IrCl}_6](\text{NH}_4)_2$ , aus. Schon geringe Mengen Iridium lassen sich neben viel Platin an der roten Farbe der Salmiakfällung erkennen. Das Osmiridium wird zunächst mit Zink geschmolzen und durch Lösen dieses Metalles in Salzsäure als feines schwarzes Pulver abgeschieden. Dieses geht im Gemenge mit Kochsalz durch Erhitzen im Chlorstrom auf 300 bis 400° in die Chloride über und liefert dann mit Salmiak gleichfalls den Iridiumsalmiak.

Zur Trennung von Platin- und Iridiumsalmiak kann man die erheblich größere Löslichkeit des letzteren in Wasser benutzen, oder man kocht mit Kaliumchloridlösung und sehr verdünntem Kaliumnitrit, wodurch das Iridiumchlorosalz zu Iridiumtrichlorid reduziert wird, das mit olivengrüner Farbe in Lösung geht und beim Einengen des Filtrats als Kaliumiridiumtrichlorid,  $\text{IrCl}_6\text{K}_3$ , auskristallisiert, während das Platinsalz als rötlich orangefarbenes Pulver zurückbleibt. Auch kann man den gemischten Platiniridiumalmiak durch schwaches Glühen in Metallschwamm verwandeln, diesen wieder in Königswasser lösen und durch Eindampfen bis 125° den Iridiumchloridchlorwasserstoff in Iridiumtrichlorid überführen, das dann im Unterschied von dem unverändert gebliebenen Platinchloridchlorwasserstoff durch Salmiak nicht gefällt wird.

**Eigenschaften.** Iridium ist ein weißes, sprödes Metall, das wegen seines hohen Schmelzpunktes für Geräte dient (Iridiumrohre, Iridiumschiffchen), in denen man durch elektrische Widerstandsheizung Bestimmungen bei hohen Temperaturen ausführen kann. Die neuerdings von Johnson und Matthey (London) in den Handel gebrachten Iridiumtiegel sind gegen Phosphate, Silikate, Kohle, Königswasser widerstandsfähig. Das fein verteilte, nicht geschmolzene Iridium ist tiefschwarz gefärbt und dient zum Schwarzfärben auf Glas oder Porzellan, indem man das Hydroxyd aufträgt und dann stark glüht.



Legierungen von 10 bis 20 Proz. Iridium mit dem Platin sind härter als reines Platin, auch widerstandsfähiger gegen chemische Agenzien und werden deshalb auch auf Platingeräte verarbeitet sowie bisweilen zu Spitzen von Schreibfedern gebraucht.

Nach dem Glühen ist Iridium selbst in starkem Königswasser unlöslich. Im Chlorstrom entstehen je nach der Temperatur und dem Verteilungsgrade des Metalles das braune Tetrachlorid,  $\text{IrCl}_4$ , das dunkelolivengrüne Trichlorid,  $\text{IrCl}_3$ , und schließlich (bei  $770^\circ$ ) das braune, gegen Säuren und Basen beständige Dichlorid,  $\text{IrCl}_2$ , vielleicht auch ein kupferrotes Monochlorid,  $\text{IrCl}$  (L. Wöhler).

Durch eine Schmelze von Ätzkali und Salpeter wird das Iridium oxydiert und danach von Königswasser gelöst. Am vollständigsten gelingt die Aufschließung beim Erhitzen des mit Kochsalz gemengten fein verteilten Metalles im feuchten Chlorstrom.

Beim Schmelzen von Iridium mit Salpeter oder Natriumperoxyd, wie auch durch anodische Oxydation einer alkalischen Dioxysuspension entsteht Iridiumtrioxyd, das mit verdünnter Schwefelsäure schon in der Kälte Sauerstoff entwickelt.

Die schwarzroten Lösungen von Iridiumtetrachlorid bzw. seiner Chlorsäure,  $\text{IrCl}_6\text{H}_2$ , und seiner Chlorosalze werden durch salpetrige Säure oder Schwefelwasserstoff zu olivengrünem Trichlorid reduziert. Letzterer fällt erst nach längerer Zeit das Sulfid  $\text{Ir}_2\text{S}_3$  als braunen Niederschlag aus.

Versetzt man die Tetrachloridlösung mit Kalilauge, so fällt anfangs das dunkelrote Kaliumhexachloroirideat,  $[\text{IrCl}_6]\text{K}_2$ , aus, das sich aber in überschüssiger Lauge mit olivengrüner Farbe löst. Beim Erwärmen wird die Farbe heller, dann rosa und violett, bis zuletzt intensiv blaues Hydroxyd,  $\text{Ir}(\text{OH})_4$ , ausfällt. Auch das grünliche Hydroxyd,  $\text{Ir}(\text{OH})_3$ , oxydiert sich leicht an der Luft zum höheren, blauen Oxyd.

Von diesem Farbenwechsel stammt der Name Iridium (vgl. Iris).

Unter den zahlreichen komplexen Iridiumamminen ist besonders charakteristisch das Chloropentamminiridiumchlorid,  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ , das beim Umkristallisieren der Produkte von Iridiumtrichlorid oder -tetrachlorid mit Ammoniak aus verdünntem heißen Ammoniakwasser entsteht und in bräunlichgelben oktaedrischen Kristallen sich abscheidet, die isomorph sind mit den analogen Verbindungen von Kobalt und Rhodium. Da 1 Tl. zur Lösung bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 150 Tle. Wasser erfordert, eignet sich dieses Salz besonders zur völligen Trennung des Iridiums von den anderen Platinmetallen, mit Ausnahme von Rhodium.

### **Rhodium, Rh, Atomgewicht 102,9 (Sauerstoff = 16).**

Schmelzpunkt gegen  $2000^\circ$ , spezifisches Gewicht 12,6.

Außer in dem Platinerz findet sich Rhodium mit Gold zusammen in geringer Menge in Mexiko. Die Trennung von den bei der Fällung des Platinsalmiaks in der Mutterlauge bleibenden anderen Platinmetallen, zumal vom Iridium, beruht auf der Fällung des letzteren als Chloroirideat,  $[\text{IrCl}_6](\text{NH}_4)_2$ , und der Kristallisation des Rhodiumsalzes,  $[\text{RhCl}_6](\text{NH}_4)_3$ , sowie schließlich auf der Schwerlöslichkeit des kristallinen Chloropentamminrhodiumchlorids,  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ . Dieses ist von hellgelber Farbe zum Unterschied von den rosenroten Rhodium-



chlorosalzen. Nach der Farbe der letzteren wurde das Metall Rhodium genannt von  $\rho\acute{o}\delta\epsilon\omicron\varsigma$  rosenrot.

Das Natriumsalz,  $[\text{RhCl}_6]\text{Na}_3 + 12 \text{H}_2\text{O}$ , kristallisiert in tiefroten, leicht löslichen Prismen, das Kaliumsalz,  $[\text{RhCl}_5\text{H}_2\text{O}]\text{K}_2$ , in roten Blättern.

Während das wasserhaltige dunkelrote Chlorid  $\text{RhCl}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$  sich in Wasser und Alkohol leicht auflöst, ist das mittels konzentrierter Schwefelsäure daraus dargestellte, auch direkt aus Rhodiumpulver und Chlor erhaltliche, wasserfreie Chlorid  $\text{RhCl}_3$  ein braunrotes, in Wasser, Salzsäure und Königswasser unlösliches Kristallpulver (vgl. Chromichlorid).

Versetzt man die Lösung von Rhodiumchlorid mit überschüssiger Kalilauge, so färbt sie sich allmählich gelb, aber es entsteht auch beim Erhitzen keine Fällung. Tröpfelt man Alkohol in die alkalische Lösung, so entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur eine schwarze Fällung von Rhodium, während die übrigen Platinmetalle unter diesen Umständen erst beim Erhitzen abgeschieden werden. Auch Ameisensäure fällt in der Hitze Rhodiummohr. Überschüssige Ameisensäure wird von diesem zu Kohlensäure und Wasserstoff katalysiert. Beim Kochen mit Hydrazinhydrat werden auch die Rhodiumammine quantitativ zu metallischem Rhodium reduziert (A. Gutbier).

Kompaktes Rhodium ist ein glänzend silberweißes, sehr dehnbares und hämmerbares Metall, das von keiner Säure, selbst nicht von Königswasser angegriffen wird. Auch eine Legierung von 30 Proz. Rhodium mit 70 Proz. Platin widersteht diesem Reagens. Schmelzendes Kaliumbisulfat wirkt aber auf Rhodium kräftig ein, und danach löst Wasser ein gelbes Doppelsulfat, das sich auf Zusatz von Salzsäure rot färbt. Im Gemisch mit Natriumchlorid wird Rhodium von Chlorgas bei erhöhter Temperatur in die oben erwähnten löslichen, roten Doppelsulfate übergeführt.

In dem Thermoelement von Le Chatelier besteht der eine Draht aus Platin, der andere aus Rhodiumplatin. Man kann an der Verbindungsstelle durch Einschalten eines Galvanometers in den Stromkreis Temperaturen bis zu  $1500^{\circ}$  messen.

Kleine Mengen von Rhodium neben Gold, Wismut und Antimon dienen zur Herstellung des beim Glühen auf Porzellan erzeugten Glanzgoldes.

**Osmium, Os,** Atomgewicht 190,9 (Sauerstoff = 16),

Schmelzpunkt gegen  $2500^{\circ}$ , spezifisches Gewicht 22,5.

Osmium wird beim Auflösen von Platinerz oder beim Aufschließen des hierbei bleibenden Rückstandes bzw. des natürlichen Osmiumiridiums mit Natriumchlorid im feuchten Chlorstrom als Tetroxyd verflüchtigt und daraus mit Salzsäure und metallischem Quecksilber bzw. Zink oder mit Schwefelammon gefällt. Diese Niederschläge hinterlassen beim Erhitzen im Wasserstoffstrom das Metall als schwarzes Pulver, das unter dem Polierstahl Metallglanz annimmt.

Kompaktes Osmium hat bläulichweißen Metallglanz, ähnlich wie das Zink, und ist der spezifisch schwerste aller Stoffe. Aus der Legierung mit Zink hinterbleibt beim Abdestillieren des letzteren und Glühen



des Rückstandes im Kohletiegel vor dem Knallgasgebläse das Metall als metallisch glänzende, Glas ritzende Masse, die von Königswasser nicht angegriffen wird.

Wegen des sehr hohen Schmelzpunktes wurde zeitweise Osmiumdraht für Glühlampen verwendet, dann aber durch Tantal ersetzt, das neuerdings von Wolfram verdrängt wird.

Die wichtigste Osmiumverbindung und eine der merkwürdigsten Verbindungen überhaupt ist das Osmium(8)-Oxyd, Osmiumtetroxyd,  $\text{OsO}_4$ . Schon an der Luft oxydiert sich fein verteiltes Osmium, bisweilen unter Selbstentzündung, zu diesem flüchtigen und stark nach Chloroxyd riechenden, höchsten Oxyd. Von dem Geruch stammt auch der Name Osmium nach dem griechischen Wort  $\delta\sigma\mu\eta$  = Geruch.

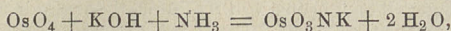
Zur Darstellung wird die aus osmiumsaurem Kalium bestehende Schmelze von Osmium und Salpeter durch Chromsäure und Schwefelsäure zersetzt oder das pulverige Metall in einer Kugelhöhre im langsamen Sauerstoffstrom erhitzt. Das meiste Tetroxyd setzt sich in einer daran angeschlossenen zweiten Kugel, die mit Eis gekühlt wird, ab. Die vom Sauerstoff mitgerissene kleine Menge absorbiert man mit Ammoniakwasser oder alkoholischer Kalilauge.

Das Osmiumtetroxyd kristallisiert in blaßgelblichen, fast farblosen, monoklinen Kristallen, die beim Erwärmen erweichen und unter Wasser gegen  $100^\circ$  zu schweren öligen Tropfen schmelzen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur geht dieses Oxyd, das sich von einem schwerst schmelzbaren und nicht verdampfbaaren Metall ableitet, flüchtig. Die Dämpfe sind sehr giftig und bewirken insbesondere schlimme Augenentzündungen. Durch die meisten organischen Stoffe, insbesondere aber durch Fette, wird schwarzes Osmiumdioxid,  $\text{OsO}_2$ , abgeschieden, weshalb das Tetroxyd in der Mikroskopie zum Nachweis von Fett dient.

Das Osmiumtetroxyd wirkt stark oxydierend und wird aus dem niederen Oxyd sowohl durch Sauerstoff als auch durch Chlorat schnell wieder hergestellt, worauf sich die Aktivierung von Chloratlösungen für Oxydationszwecke gründet (s. bei Kaliumchlorat und Chlorsäure).

In Wasser löst sich dieses Oxyd allmählich auf ohne saure Reaktion. Auch mit Alkalien erfolgt keine Salzbildung. Ist aber Alkohol zugegen, so wirkt dieser reduzierend, und es scheidet sich das schwerlösliche Kaliumosmat, osmiumsaure Kalium,  $\text{OsO}_4\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , als dunkelviolettrotes Kristallpulver oder in dunkelgranatroten Oktaedern ab.

Eine Lösung von Osmiumtetroxyd (10 Tle.) in konzentrierter Kalilauge (15 Tle.) gibt nach Zusatz von starkem Ammoniakwasser (4 Tle.) gelbe quadratische Oktaeder von Kaliumosmiamat,  $(\text{OsO}_3\text{N})\text{K}$ , nach der Gleichung:

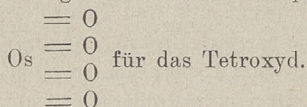


wobei also ein Teil des Sauerstoffs durch Stickstoff ersetzt wird. Beim Erhitzen auf  $440^\circ$  hinterbleibt aus diesem Salz das indigoblaue  $\text{OsO}_3\text{K}$ . Mit kalter rauchender Salzsäure wird nicht der Stickstoff, sondern der Sauerstoff durch Chlor verdrängt, und es entsteht das stickstoffpentachlorosmiumsaure Kalium,  $(\text{OsNCl}_5)\text{K}_2$ , in rubinroten Prismen.



Die hier sich kundgebende, auffallend starke Affinität des Osmiums zum Stickstoff äußert sich auch in der sehr bemerkenswerten Fähigkeit von metallischem Osmium, die Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak schneller zu bewirken als irgendein anderer Katalysator.

Man hat das Osmiumtetroxyd öfters auch als Osmiumperoxyd angesprochen; doch ist von O. Ruff durch die Darstellung von Osmiumoktofluorid,  $\text{OsF}_8$ , bewiesen worden, daß hier in der Tat achtwertiges Osmium und kein Superoxyd vorliegt. Das Oktofluorid ist eine leicht flüchtige, citronengelbe, kristalline Substanz, die unter Druck bei  $34^0$  schmilzt. Der farblose Dampf greift die Haut sehr stark an, schwärzt Papier augenblicklich, entzündet Paraffinöl und wird von Metallen zu den Fluoriden  $\text{OsF}_6$  und  $\text{OsF}_4$  reduziert. Die Dampfdichtebestimmung bestätigt die Formel  $\text{OsF}_8$ , und die Hydrolyse mittels feuchter Luft oder flüssigem Wasser zu  $\text{OsO}_4$  und Flußsäure beweist die Strukturformel



Bei der Reduktion von Osmiumtetroxyd in alkalischer Lösung gelangt man auch durch starke Reduktionsmittel, wie Hydrazinhydrat, nur zu dem schwarzen Dioxydhydrat,  $\text{OsO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , das bei  $100^0$  zu dem blauschwarzen, an den Bruchstellen indigoähnlichen  $\text{OsO}_2$  eintrocknet. Aus dem Dioxydhydrat bestehen auch die schwarzen Reduktionsprodukte des Tetroxyds mit organischen Stoffen.

Das Dioxydhydrat geht außerordentlich leicht als blauschwarzes Kolloid in Lösung und ist dann einer der wirksamsten Wasserstoffperoxydkatalysatoren; noch  $10^{-9}$  g sind an der Sauerstoffentwicklung bemerkbar.

Das beim Glühen des Dioxyds im Wasserstoffstrome hinterbleibende pulverige Osmiummetall liefert mit Chlorgas  $\text{OsCl}_4$ ,  $\text{OsCl}_3$  und  $\text{OsCl}_2$ . Die Salze der Hexachlorosäure,  $\text{OsCl}_6\text{H}_2$ , sind rot bis braunrot gefärbt und zum Teil gut kristallisierbar.

Auf der Bildung von Osmiumjodür,  $\text{OsJ}_2$ , beruht die für den analytischen Nachweis wichtige, tief smaragdgrüne Färbung, die das Tetroxyd in Jodkaliumlösung nach Zugabe von etwas Salzsäure bewirkt.

### Ruthenium, Ru,

Atomgewicht 101,7 (Sauerstoff = 16),

Schmelzpunkt ungefähr  $1900^0$ , spezifisches Gewicht 12,26 bei  $0^0$ .

Außer im Platinerz und besonders im Osmiridium kommt das Ruthenium als Mineral Laurit,  $(\text{Ru}, \text{Os})\text{S}_2$ , in Borneo und Oregon vor. Der Name Ruthenium wurde von dem Entdecker Claus 1845 nach Rußland = Ruthenenland gegeben.

Zur Darstellung schmilzt man die Platinrückstände mit dem doppelten Gewicht Salpeter bei heller Glut, laugt die Schmelze mit Wasser aus und fällt aus der orangegelben Lösung von Kaliumrutheniat mit Salpetersäure das sammetschwarze Rutheniumoxyd. Dieses wird in Salzsäure gelöst und mit  $\text{KCl}$  als rotbraunes Doppelchlorid,  $\text{RuCl}_6\text{K}_2$ , kristallisiert, das sich in Wasser wenig, in gesättigter Kaliumchloridlösung nicht auflöst.

Aus dem mit Kochsalz und Chlorgas in der Hitze aufgeschlossenen Osmiumiridium wird Ruthenium gewonnen, indem man die rotbraune wässrige Lösung mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt und erwärmt. Es scheidet



sich schwarzbraunes Rutheniumhydroxyd,  $\text{Ru}(\text{OH})_3$ , neben Osmiumhydroxyd ab. Letzteres wird mit Salpetersäure als Osmiumtetroxyd abdestilliert, der Rückstand wird eingedampft, mit Ätzkali im Silbertiegel geschmolzen und aus der Lösung der Schmelze durch Salpetersäure das Hydroxyd  $\text{Ru}(\text{OH})_3$  gefällt, das durch Glühen im Wasserstoffstrom zum Metall reduziert wird.

Das im Knallgasgebläse geschmolzene Metall hat graue Farbe, ist so hart wie Iridium und spröde, so daß es gepulvert werden kann.

Wie das Gold, so löst sich Ruthenium in Königswasser besonders leicht dann, wenn zuerst Salzsäure und danach Salpetersäure zugegeben wird, dagegen die Berührung mit Salpetersäure das Metall passiviert.

In der oxydierenden Knallgasflamme brennt das Ruthenium unter Funken sprühen mit rußender Flamme. Durch Schmelzen mit Ätzkali im Silbertiegel, am besten unter Zusatz von Salpeter oder Chlorat, wird das Ruthenium mit grüner Farbe gelöst. Nach Wasserzusatz entsteht eine orangefelbe Lösung, welche die Haut durch Ablagerung von Oxyd schwarz färbt und beim Einengen das Kaliumrutheniat,  $\text{RuO}_4\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , liefert. Dieses bildet grünglänzende, in dünner Schicht rot durchscheinende, rhombische Kristalle.

Chlor färbt die Rutheniatlösung grün unter Bildung von Kaliumper-rutheniat,  $\text{RuO}_4\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ , das in schwarzen, quadratischen Kristallen dargestellt wurde.

Dem Osmiumtetroxyd entspricht das Rutheniumtetroxyd,  $\text{RuO}_4$ . Dieses sublimiert beim Einleiten eines starken Chlorstromes in die Rutheniatlösung in goldgelben, glänzenden, rhombischen Prismen, schmilzt bei  $25,5^\circ$ , siedet etwas über  $100^\circ$ , verflüchtigt sich schon bei  $15^\circ$  sehr beträchtlich, riecht ähnlich wie Ozon. Der gelbe Dampf schwärzt organische Stoffe ähnlich wie Osmiumtetroxyd, reizt die Schleimhäute des Halses sehr empfindlich und soll bisweilen explosionsartig zerfallen.

In Wasser löst sich das Rutheniumtetroxyd nur wenig auf, ohne eine Säure zu bilden. Mit Kalilauge entstehen unter Sauerstoffentwicklung beim Erwärmen Perrutheniat und dann Rutheniat.

Salzsäure reduziert die Rutheniatlösung wie auch das Rutheniumtetroxyd unter Chlorentwicklung zu braungelbem Rutheniumtrichlorid. Dieses kristallisiert mit Chlorkalium als braunvioletttes Doppelsalz,  $\text{RuCl}_5\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , dessen wässerige, orangefelbe Lösung sich beim Erwärmen leicht zersetzt, undurchsichtig schwarz wird und schließlich einen schwarzen voluminösen Niederschlag abscheidet. Auch die verdünntesten Lösungen dieses Salzes werden beim Erhitzen schwarz wie Tinte, eine Erscheinung, die als sehr empfindliche Reaktion auf Ruthenium gelten darf. Schwefelwasserstoff fällt einen dunklen Niederschlag, während sich die Lösung schön lasurblau färbt. Auch Zink färbt unter Reduktion zu  $\text{RuCl}_2$  erst lasurblau und scheidet dann metallisches Ruthenium ab.

Rutheniumdioxyd,  $\text{RuO}_2$ , hinterbleibt nach dem Erhitzen des Metalles im Sauerstoffstrom als indigoblaues, metallglänzendes, in Säuren unlösliches Pulver. Bei  $1000^\circ$  entstehen tetragonale, mit Zinnstein und Rutil isomorphe, sehr harte Kristalle.

Aus dem Kaliumrutheniat kann man auch das Hexachlororutheniat,  $\text{RuCl}_6\text{K}_2$ , in roten Oktaedern erhalten, die sich in Wasser mit hellroter Farbe auflösen.

## Chemisch indifferente Elemente aus der Gruppe O des periodischen Systems.

**Edelgase.** Diese Elemente unterscheiden sich von den vorausgehenden dadurch grundsätzlich, daß sie weder unter sich noch mit anderen Elementen Verbindungen eingehen. Wohl können sie durch elektrische Spannungen zwangsweise ionisiert werden, aber die so ent-



standenen Ionen sind zu unbeständig, um chemische Verbindungen zu bilden. Letztere müßten von abnorm endothermer Art sein.

Da sich diese Gase, allerdings erst bei niederen Temperaturen, verflüssigen und verfestigen lassen, folgt zwar, daß von den Atomen bindende Kräfte ausgehen, um den Zusammenhalt zwischen den Teilchen in der Flüssigkeit oder dem erstarrten Gas zu bewirken. Aber diese Kräfte reichen nicht zur Bildung von zusammengesetzten Gasmolekülen hin. Während alle sonst bekannten Gase wenigstens bei nicht extrem hohen Temperaturen mindestens aus doppelatomigen Molekülen bestehen, bilden die Edelgase nur einatomige Moleküle. Sie erinnern hierin an die Metalle, deren Dämpfe gleichfalls aus freien Atomen bestehen; eine nähere Analogie mit den sonst bekannten Elementen zeigen sie aber nicht.

Für die Charakteristik und Atomgewichtsbestimmung der Edelgase ist man bei dem Ausbleiben jeglicher chemischen Reaktionen lediglich auf physikalische Methoden angewiesen, und aus diesem Grunde kann hier die Besprechung auf wenige kurze Angaben beschränkt werden.

Zur Feststellung der Einatomigkeit genügt der Nachweis, daß der aus der Schallgeschwindigkeit abgeleitete Wert für das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen zu 1,67 gefunden wurde, woraus nach der kinetischen Gastheorie folgt, daß von der dem Gase zugeführten Wärme nichts innerhalb der Moleküle verbraucht wird, sondern daß der ganze Wärmebetrag nur zur Erhöhung der translatorischen Bewegungsenergie der Moleküle dient. Wie bei den Dämpfen der Metalle bestätigt werden konnte, berechtigt dies weiter zu dem Schluß, daß die Moleküle durchaus einfach, ohne innere Bewegungsenergie und demnach einatomig sind.

Die Trennung der Edelgase beruht entweder auf der teilweisen Verflüssigung bei tiefen Temperaturen oder auf der nach der Größe der Gasmoleküle verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeit, gemäß dem Satz:

Geschwindigkeit der Ausströmung  $= k \sqrt{\frac{p}{d}}$ , worin  $p$  den Druck, unter dem das Gas ausströmt, und  $d$  die dem Molekulargewicht proportionale Dichte des Gases bedeutet.

Höchst charakteristisch und zum Nachweis sehr geringer Mengen geeignet ist das Spektrum der in der Plücker'schen Röhre durch elektrische Entladungen zum Leuchten gebrachten Edelgase, wie dies aus der Tafel: Spektre der Edelgase zu ersehen ist.

Den Anstoß zu der Entdeckung der Edelgase gab der von Rayleigh 1894 geführte Nachweis, daß atmosphärischer Stickstoff um  $\frac{1}{2}$  Proz. schwerer ist als der aus chemischen Verbindungen abgeschiedene Stickstoff. Die anfangs gemeinsam mit Ramsay geführte Untersuchung lehrte zunächst das Argon kennen, dann das Helium und die anderen Glieder dieser Gruppe.



**Helium, He, Atomgewicht 4,00 (Sauerstoff = 16),**

Siedepunkt —  $268,5^0$  oder  $+4,5^0$  absoluter Temperatur. Dichte des flüssigen Heliums = 0,154. Gasdichte ( $H_2 = 2$ ) 4,00. 1 Liter des Gases wiegt bei  $0^0$  und 760 mm 0,18 g.

Schon früher hatte man die gelbe Heliumlinie im Spektrum der Sonnenprotuberanzen aufgefunden und danach das noch hypothetische Element benannt ( $\eta\lambda\iota\omicron\varsigma$  = Sonne): Janssen (1868), dann Lockyer und Frankland. Auch Palmieri fand 1882 die Heliumlinie bei der spektroskopischen Untersuchung einer Lava aus dem Vesuv. Als dann Ramsay und unabhängig von ihm Cleve im Jahre 1895 das bis dahin für Stickstoff gehaltene Gas aus dem Mineral Cleveit untersuchten, fanden sie die zunächst ausgiebigste Quelle zur Darstellung von Helium.

Auch alle anderen Uranmineralien, soweit sie primärer Abkunft und nicht zu sehr umgewandelt sind, enthalten Helium, weil dieses im Laufe des radioaktiven Zerfalls aus mehreren Uranabkömmlingen entsteht.

Die atmosphärische Luft der unteren, dichteren Schichten läßt nur 0,000 056 Gew.-Proz. Helium nachweisen, während die höchsten Zonen der Atmosphäre, nach dem Spektrum des Nordlichts zu schließen, überwiegend aus Wasserstoff und Helium bestehen dürften.

Zur Darstellung aus den uranhaltigen Mineralien schmilzt man diese in fein gepulverter Form mit Kaliumbichromat in einem evakuierten Glasrohr, oder man entfernt zunächst die Luft mittels Kohlendioxyd und treibt mit Hilfe dieses Gases das Helium über Kalilauge. Um Sauerstoff, Stickstoff und andere Gase vom Helium zu trennen, werden erstere durch Abkühlung mit im Vakuum siedender flüssiger Luft kondensiert und die letzten Reste Stickstoff mit stärkst gekühlter Kokoskohle fortgenommen.

Zur Verflüssigung von Helium hat H. K. Onnes das Gas unter Kühlung mit flüssigem Wasserstoff bei  $+15^0$  absoluter Temperatur auf 100 Atm. komprimiert und dann entspannt, wobei ein Teil als farblose, sehr leichte Flüssigkeit zurückblieb. Die Kapillaritätskonstante des flüssigen Heliums ist ungewöhnlich gering und die Kohäsionskraft dementsprechend nur 0,000 05.

Weil das Heliumspektrum wegen der Schärfe und Stärke sowie wegen der gleichmäßigen Verteilung seiner Linien über das sichtbare Gebiet zur Einstellung von Spektralapparaten und als Vergleichsspektrum sich besonders gut eignet, seien die Wellenlängen hier aufgeführt: rot 706,5, 667,8, sehr hell leuchtend gelb **587,6**, grün 501,6, **492,2**, blau 471,3, indigoblau **447,1**, 438,6, 425,8, violett 401,2 und 396,2.

**Argon, Ar, Atomgewicht 39,88 (Sauerstoff = 16),**

Siedepunkt —  $186,9^0$  (760 mm), Schmelzpunkt —  $189,6^0$ , kritische Temperatur —  $120^0$ , Gasdichte ( $H_2 = 2$ ) 39,88. 1 Liter wiegt 1,78 g bei  $0^0$  und 760 mm.

Das Argon, von  $\alpha\rho\rho\gamma\omicron\varsigma$  (aus  $\alpha$  privativum und  $\epsilon\rho\rho\gamma\omicron\nu$ ) = untätig bekannt, findet sich zu 1,3 Gew.-Proz. in der atmosphärischen Luft sowie in verhältnismäßig großen Mengen in den Gasen solcher Quellen, die aus erheblichen Tiefen stammen, wie in den Geysirquellen von Island, in den Quellen von Wildbad, Taunus und vielen Pyrenäenquellen.



Schon vor mehr als 100 Jahren hat Cavendish beobachtet, daß beim Durchschlagen elektrischer Funken durch ein Stickstoffsauerstoffgemenge über Ätzkali stets ein Rest hinterbleibt, der sich nicht mehr in Salpeter überführen läßt. Auch Bunsen, der diese Versuche wiederholte, fand diesen Rest, ohne ihm nähere Beachtung zu schenken. Erst nachdem Rayleigh 1894 durch das im Vergleich mit reinem Stickstoff höhere spezifische Gewicht des Luftstickstoffs auf die Gegenwart eines spezifisch schwereren Gases aufmerksam wurde, gelang ihm im Verein mit Ramsay die Entdeckung des Argons (s. auch unter Stickstoff).

Zur Darstellung von Argon leitet man eine größere Menge Luftstickstoff über ein erhitztes Gemisch von 1 Tl. Magnesiumpulver,  $\frac{1}{4}$  Tl. Natrium mit 5 Tln. frisch geglühtem Kalk, wodurch der Stickstoff als Magnesiumnitrid,  $Mg_3N_2$ , gebunden wird und bei Wiederholung dieses Prozesses fast reines Argon zurückbleibt. Nach Franz Fischer bindet man zweckmäßig den Sauerstoff der Luft durch glühendes Calciumcarbid, wobei unter Kohleabscheidung Kalk entsteht, und dann den Stickstoff durch ein Gemisch von Calciumcarbid und etwas Calciumchlorid bei  $800^0$  als Calciumcyanamid. Zur völligen Reinigung des Argons läßt man das Gas teilweise gefrieren, wodurch geringe Mengen noch vorhandener Luft schon mit der ersten Kristallisation ausgeschieden werden. Durch fortgesetzte fraktionierte Kristallisation konnte keine Zerlegung des Argons bewirkt werden.

Als gutes Ausgangsmaterial für die Argondarstellung dient nach M. Bodenstein der käufliche, aus Luft abgetrennte Sauerstoff, wie ihn die Luftverflüssigungswerke liefern. Dieser enthält gegen 3 Proz. Argon, das nach Wegnahme von Sauerstoff mittels Wasserstoff und Kupfer und von Stickstoff mittels Calciumspänen zurückbleibt.

Argon löst sich ziemlich leicht in Wasser auf (bei  $15^0$  etwa 40 ccm in 1 Liter) und findet sich demgemäß in kleinen Mengen in allen Wässern, die mit Luft in Berührung kamen.

Alle Versuche, das Argon mit anderen Elementen zu verbinden, ergaben ein rein negatives Resultat. Auch beim Überspringen elektrischer Funken in flüssigem Argon zwischen Elektroden aus den verschiedensten Metallen konnte Franz Fischer kein Anzeichen für die Bildung von Argonverbindungen auffinden, obwohl unter diesen Bedingungen selbst spurenweise beigemengter Stickstoff glatt als Nitrid gebunden wurde.

Dennoch muß das Argon ionisierbar sein; denn es leitet den elektrischen Strom wesentlich besser als die zweiatomigen Gase. Je nach dem Druck, unter dem sich das Argon im Plückerrohr befindet, und je nach der angelegten Spannung treten verschiedene Spektren hervor, die aber nicht etwa dadurch zustande kommen, daß sich die Lage der einzelnen Linien verschiebt — sonst wäre die Spektralanalyse zur Charakteristik der Elemente wertlos —, sondern die darauf beruhen, daß die Intensität einzelner Linien bis zum Verschwinden abnimmt bzw. bis zum Sichtbarwerden ansteigt.

Bei sehr starker Verdünnung unter 1 mm Druck und hoher Spannung erscheint das blaue Spektrum, bei etwa 3 mm Druck und geringerer Spannung das rote Spektrum, oberhalb 100 mm zeigt sich noch ein grünes Spektrum.

Die Hauptlinien im roten Spektrum (s. die Tafel) sind: orangegelb 603,1, blau 470,3, indigoblau 427,2, 425,9, violett 420,1, 419,8, 419,2, 416,4, 415,9.

Im blauen Spektrum herrschen vor: blau 480,6, 461,0, indigoblau 443,1, 443,0, 442,6, 435,2, 434,8, 433,1, 427,8, 426,7, violett 422,8, 410,4, 407,2.



Neben dem Argon finden sich in der Luft in sehr geringem prozentischen Verhältnis noch Neon zu 0,000 86 Gew.-Proz., Krypton zu 0,028 Gew.-Proz., Xenon zu 0,005 Gew.-Proz.

**Neon, Ne**, Atomgewicht 20,2 (Sauerstoff = 16),

Schmelzpunkt —  $250^{\circ}$ , Siedepunkt —  $243^{\circ}$ , Gasdichte ( $H_2 = 2$ ) 20,2.

Nächst dem Helium ist das Neon das am leichtesten flüchtige Edelgas. Es bleibt deshalb bei der Verflüssigung von Argon mittels der im Vakuum siedenden flüssigen Luft gasförmig. Zur Trennung vom Helium läßt man das Neon durch Kühlung mit flüssigem Wasserstoff ausfrieren. Im Neonspektrum treten besonders viele orangegelbe Linien hervor.

**Krypton, Kr**, Atomgewicht 82,92 (Sauerstoff = 16),

Schmelzpunkt —  $169^{\circ}$ , Siedepunkt —  $152^{\circ}$ , kritische Temperatur —  $63^{\circ}$ , Gasdichte ( $H_2 = 2$ ) 82,92. Spezifisches Gewicht des flüssigen Kr = 2,155.

Läßt man große Mengen flüssiger Luft bis auf  $\frac{1}{50}$  des anfänglichen Volumens verdampfen, so hinterbleibt ein an Krypton reicher Rest, aus dem dieses Gas durch Bindung von Stickstoff und Sauerstoff an Magnesium und schließliche sorgfältige fraktionierte Destillation vom Argon getrennt wird.

Von den Linien des Kryptonspektrums fallen besonders auf eine orangegelbe 587,1 und eine grüne 557,0.

**Xenon, X**, Atomgewicht 130,2 (Sauerstoff = 16),

Schmelzpunkt —  $140^{\circ}$ , Siedepunkt —  $109^{\circ}$ , kritische Temperatur  $+15^{\circ}$ , Gasdichte ( $H_2 = 2$ ) 130,2. Spezifisches Gewicht des flüssigen X = 3,52.

Xenon wird als der am schwersten flüchtige Anteil des flüssigen Argons aus diesem oder aus flüssiger Luft verhältnismäßig leicht rein gewonnen. In dem mittels eines einfachen Funkens hervorgebrachten ersten Xenonspektrum herrschen die blauen, in dem durch sehr starke Funken erzeugten zweiten Spektrum herrschen die grünen Linien vor.

---



## Vierter Teil.

Als Anhang zu dem im vorausgehenden gebrachten Lehrstoff folgen hier einige Kapitel, die wegen der Eigenart der darin beschriebenen Erscheinungen und theoretischen Betrachtungen zweckmäßig gesondert behandelt werden. Hierdurch bleibt auch die Einheitlichkeit der vorigen Teile gewahrt, indem störende Einschaltungen vermieden sind.

### I. Schieß- und Sprengstoffe <sup>1)</sup>.

Die zusammenfassende Behandlung dieses Gegenstandes in einem besonderen Kapitel ist deshalb zweckmäßig, weil hierher eine größere Anzahl von Stoffen gehört, die als solche, d. h. nach ihrer chemischen Zusammensetzung an verschiedenen, weit auseinander liegenden Stellen dieses Buches aufgeführt werden müßten, so daß es bisher nicht möglich war, die zum Verständnis erforderlichen gemeinsamen Grundlagen zu entwickeln. Diese sowie die wichtigsten zum Allgemeingut der Menschheit gewordenen Erfahrungen auf diesem Gebiete bilden den Inhalt der folgenden Seiten. Auf eingehende Beschreibung der technischen Darstellungsmethoden, wie sie in den Lehr- und Handbüchern der chemischen Technologie zu finden sind, sowie auf Einzelheiten, die gegenwärtig besondere Vorteile bieten, mußte hier verzichtet werden. Für ein tiefergehendes Studium ist die von Dr. R. Escales herausgegebene Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen mit den daraus hervorgegangenen Sonderheften zu empfehlen.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben worden ist, strebt der beobachtende Mensch in erster Linie danach, die Naturkräfte seinem Willen untertan zu machen, um sich im Kampf ums Dasein behaupten zu können. Auf keinem Wissensgebiete ist ihm dies so vollständig und augenfällig gelungen, wie auf dem hier in Rede stehenden.

Nicht nur mächtige Werkzeuge des Krieges sind daraus, in neuester Zeit besonders auf Grund der Arbeiten französischer Chemiker, hervorgegangen, sondern auch gewaltige Hilfsmittel der Kultur, die den Bau

---

<sup>1)</sup> In der vorliegenden zweiten Auflage ist dieses Kapitel wesentlich gekürzt worden, um Raum für wichtige Ergänzungen des vorausgehenden Lehrgebietes zu gewinnen.



von Straßen, Tunnels, Häfen, die Förderung nutzbarer Mineralien aus den Tiefen der Erde sowie die Urbarmachung des Bodens in früher ungeahnter Weise ermöglichten unter Schonung der wertvollsten, früher vielfach verschwendeten Energie, nämlich der menschlichen Arbeitskraft. So wurden in Friedenszeiten, z. B. im Jahre 1910, nach W. Will in den Kulturstaaen der Erde hergestellt: 300 000 bis 400 000 t Sprengstoffe, deren Arbeitswert gegen 160 000 Milliarden Meterkilogramm beträgt. Diese Zahl läßt einwandfrei die mächtige Förderung beurteilen, welche die Sprengstoffe dem friedlichen Streben der arbeitenden Menschheit zuführen können.

### Das Schwarzpulver.

Die Erfindung der ersten sprengkräftigen Mischung, nämlich des Schießpulvers, schrieb man früher dem Freiburger Mönch Bertold Schwarz zu und verlegte sie zeitlich in den Anfang des 14. Jahrhunderts (etwa um 1313). Neuere Forschungen ergaben indessen, daß dem Schießpulver ähnliche Mischungen aus Salpeter, Schwefel und Kohle den Chinesen und Indern schon lange zuvor bekannt gewesen sind. Man bediente sich dieser Stoffe für Feuerwerkskörper, um Blitz und Donner zu erzeugen, sowie gelegentlich zum Vertreiben der Feinde durch Feuer. Hiervon machte man später in Europa, zumal in Byzanz, Gebrauch gegen die anstürmenden slavischen und osmanischen Scharen, wie aus dem Buch von Marcus Graecus (im 11. oder 12. Jahrhundert): *liber ignium ad comburendos hostes*, hervorgeht.

Das wesentlich ältere griechische Feuer bestand nur aus Naphtha (= flüssiges Feuer in der medischen Sprache), die brennend auf schwimmenden Flößen gegen den Feind geleitet wurde, und ist demnach vom Schwarzpulver grundverschieden (M. Stephanides).

Die Verwendung von Pulver zum Schleudern von Geschossen scheint zuerst in Deutschland gefunden worden zu sein, doch kamen die Feuerwaffen Ende des 13. oder Anfang des 14. Jahrhunderts verschiedenorts in Europa fast gleichzeitig auf. Der Sage nach dienten schon bei der Belagerung von Granada die ersten Kanonen, und bei Crecy (1346) trat die Artillerie zuerst in der Feldschlacht hervor. Die erste Pulvermühle soll angeblich in Augsburg entstanden sein (1340?). Ein wesentlicher Fortschritt wurde um das Jahr 1515 erzielt, indem das bisher nur lose gemischte, mehlartige Pulver verfestigt und gekörnt wurde, wodurch die Verbrennungsgeschwindigkeit und damit die ballistische Wirkung stieg. Sprengkräftige Granaten und Bomben wurden zuerst in Deutschland etwa um das Jahr 1570 hergestellt; man setzte zwei halbkugelförmige Schalen zu einer Hohlkugel zusammen und füllte sie mit einer Pulverladung, die durch eine mit Pulversatz gefüllte kegelförmige Holzhöhre gezündet wurde. Seit 1627 benutzte man die Sprengkraft des Schießpulvers im Berg- und Straßenbau sowie später zur Urbarmachung des Landes durch Aussprengen der Wurzelstöcke von Waldbäumen.



Die Bestandteile des heutigen Schieß- und Sprengpulvers, nämlich Salpeter, Kohle und Schwefel, sind dieselben wie vor mehr als tausend Jahren, auch ist das Mischungsverhältnis ziemlich das gleiche geblieben, doch hat man in der Auswahl der Qualität genannter Stoffe und in der Verarbeitungsweise wesentliche Fortschritte erzielt.

Als Salpeter kommt zunächst nur das Kaliumnitrat,  $\text{KNO}_3$ , in Betracht, weil Natronsalpeter an feuchter Luft Wasser anzieht. Dieser Salpeter wird deshalb mittels Kaliumchlorid in Kalisalpeter umgesetzt (s. unter Kalium- und Natriumnitrat) und letzterer als Mehlsalpeter kristallisiert abgeschieden, indem man durch Umrühren die Bildung größerer Kristalle stört, weil diese stets Mutterlauge einschließen. Der Salpeter soll möglichst frei von Chloriden sein, damit das Pulver trocken bleibt und bei der Verbrennung kein Chlor entwickelt werden kann, das die Läufe angreift.

Als Schwefel wird nur gepulverter Stangenschwefel verwendet, da Schwefelblumen schweflige Säure und Schwefelsäure enthalten, die gleichfalls das Feuchtwerden des Pulvers verursachen und zudem vorzeitige Entzündung herbeiführen können.

Die Kohle muß leicht entzündlich und verbrennbar sein und darf nur einen geringen Aschengehalt aufweisen. Bei hoher Glut dargestellte Kohle (s. dort) ist dicht und fest, deshalb schwer zu pulvern und schwer zu entzünden. Als Holzarten kommen nur weiche, harzfreie Hölzer in Betracht, wie die von Weide, Erle, Linde, Pappel, Haselnuß, und für die besten Sorten Schießpulver, wie Jagd- und Scheibenpulver, dient das Holz jüngerer Zweige vom Faulbaum, *Rhamnus frangula*. Für gewöhnliche Sorten Schwarzpulver verkohlt man das Holz bei 300 bis 400° und erhält so eine tiefschwarze poröse Kohle, die sich leicht zerkleinern und ziemlich leicht entzünden läßt. Schnell abbrennendes Pulver enthält die dunkelbraune, sogenannte Rotkohle, die besonders locker und leicht entzündbar ist und bei 270 bis 300° meist aus Faulbaumholz, bisweilen auch aus Stroh dargestellt wird.

Zur Verkohlungen dienen eiserne Zylinder, feststehende oder rotierende Trommeln, die entweder durch Flammengase oder (für Rotkohle) durch überhitzten Wasserdampf geheizt werden.

Da eine bei 250° dargestellte Holzkohle nur 65 Proz. Kohlenstoff, eine bei 300° dargestellte nur 73 Proz., bei 400° gegen 80 Proz. enthält neben Wasserstoff und Sauerstoff, kommt für Schwarzpulver niemals reiner Kohlenstoff, sondern nur eine teilweise zersetzte Cellulose zur Verwendung.

Die Zerkleinerung von Kohle und Schwefel wird einzeln oder zusammen in Kugelmøhlen mit Bronzekugeln bewirkt, desgleichen, aber getrennt hiervon die des Salpeters. Zum Mischen dienen rotierende Trommeln aus Leder, in denen Holzkugeln bewegt werden. Das gleichmäßig feine, möglichst innige Gemisch heißt Mehlpulver und dient in der Feuerwerkerei zum Füllen von Zündschnüren, von Brandsätzen, von Geschoszündern usw., weil es verhältnismäßig langsam abbrennt.

Um in kurzer Zeit für Schieß- und Sprengzwecke abzubrennen, muß das Pulver gedichtet und gekörnt werden, so daß die Bestandteile in möglichst enge Berührung kommen und die Zündung nicht von Schicht zu Schicht sich fortpflanzt, sondern, durch die Zwischenräume der Körner hindurchdringend, deren Oberfläche möglichst gleichzeitig erreicht. Da zur Verbrennung der einzelnen, gleichzeitig gezündeten Körner um so mehr Zeit erforderlich ist, je größer diese sind, kann man die Verbrennungsgeschwindigkeit der Pulverladung einigermaßen regulieren. Für sehr große Geschütze braucht man langsam brennendes Pulver, damit das schwere GeschöÙ nicht stoßweise, sondern durch die schiebende, allmählich ansteigende Wirkung des Pulvers in Bewegung gesetzt wird. Hierzu diente das prismatische Pulver, das aus

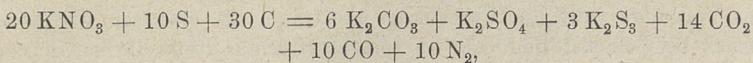


sechs- oder achtseitigen Prismen von 2 bis 3 cm Höhe und 3 bis 4 cm Durchmesser besteht, die zur Regulierung der Zündung mehrfache Kanäle enthalten. Für Handfeuerwaffen, zumal bei Schrotladungen, muß dagegen das Pulver schnell abbrennen, ehe die leichten Geschosse den Lauf verlassen haben, damit seine Kraft möglichst ausgenutzt wird.

Zum Dichten des Mehlpulvers wird dieses mit 8 Proz. Wasser angefeuchtet und auf gußeiserner Unterlage durch rollende Hartgußwalzen von 2 bis 3 t Gewicht „geläufert“. Diese Pulverkuchen werden dann zwischen Bronzewalzen gequetscht und zerkleinert, dann zwischen Bronzeplatten auf 100 bis 120 Atm. gepreßt, bis das spez. Gew. 1,7 bis 1,8 beträgt. Durch eine hölzerne, mit Blei beschwerte Kornscheibe wird dann das Material zerkleinert, und die Stücke werden nach der Größe sortiert. Schließlich läßt man die Körner bis auf 2 Proz. Wassergehalt austrocknen und in einer rotierenden Trommel sich abrunden, allenfalls unter Zusatz von etwas Brodieschem Graphit, um die Oberfläche vollends zu glätten und damit gegen Feuchtigkeit beständiger zu machen. Der abfallende Staub muß von dem gekörnten Pulver sorgfältig getrennt werden, um die Entzündungsgefahr zu verringern.

Das Mischungsverhältnis der Bestandteile wechselt je nach dem Zweck innerhalb ziemlich enger Grenzen. Das preußische Militärpulver von 1880 enthielt 74 Proz. Salpeter, 16 Proz. Kohle, 10 Proz. Schwefel. Für Jagdpulver geht man bis zu 77 Proz. Salpeter, für Sprengpulver schwankt die Zusammensetzung um den Mittelwert mit 69 Proz. Salpeter, 21 Proz. Kohle, 10 Proz. Schwefel. Eine Verminderung des Schwefelgehalts auf 3 bis 6 Proz. vermindert natürlich die Entzündbarkeit des Pulvers und verlangsamt die Verbrennung, wie dies bei dem prismatischen Pulver für große Kaliber der Fall ist. Z. B. enthält das Braun- oder Schokoladenpulver 78 Proz. Salpeter, 3 Proz. Schwefel, 19 Proz. Rotkohle aus Stroh.

**Wirkungsweise des Schwarzpulvers.** Der chemische Umsatz während der Verbrennung des Pulvers ist zwar nicht genau formulierbar, sowohl deshalb, weil das Mischungsverhältnis und die äußeren Bedingungen, wie Druck und Temperatur, wechseln, als auch ganz besonders wegen der komplizierten Zusammensetzung der Kohle, die, wie erwähnt, nur 65 bis 80 Proz. Kohlenstoff neben Wasserstoff und Sauerstoff enthält. Immerhin kann man in erster Annäherung die von Nobel und Abel gegebene Gleichung gelten lassen:



aus der sich ergibt, daß etwa 44 Proz. des Gewichts als Gase und 56 Proz. als Rauch oder fester Rückstand auftreten. Dem Volumen nach werden aus 1 kg Schwarzpulver 116 Liter  $\text{CO}_2$ , 83 Liter CO und 83 Liter  $\text{N}_2$  entwickelt, also im ganzen 282 Liter Gas, wenn dieses auf 0° und 760 mm Druck reduziert wird.

Eine an Kohle reichere Mischung müßte erheblich mehr Gas entwickeln, weil jedes Molekül  $\text{CO}_2$  mit Kohle zu 2 Mol. CO, also zum doppelten Gasvolumen umgesetzt werden könnte. Dazu ließe sich auch das kohlen saure Kalium und das Kaliumsulfat durch Kohle reduzieren, wobei wiederum Kohlenoxyd als Gas gewonnen werden könnte.

Wenn man nicht im obigen Verhältnis von 2 Mol  $\text{KNO}_3$ , 1 Atomgew. Schwefel + 3 Atomgew. Kohle mischen würde, sondern das doppelte Gewicht



Kohle verwenden wollte, dann ließe sich ein Umsatz erwarten nach:  $2\text{KNO}_3 + \text{S} + 6\text{C} = \text{K}_2\text{S} + \text{N}_2 + 6\text{CO}$  mit einer Gasentwicklung von 512 Liter (bei  $0^\circ$  und 760 mm Druck) aus 1 kg des Gemisches.

Tatsächlich erhöht man auch für Sprengpulver den Gehalt an Kohle, um die Gasentwicklung und damit den Druck in dem festverstopften Bohrloch zu steigern, aber man bleibt doch hinter dem letztgenannten Mischungsverhältnis zurück, indem man nur etwa 4,5 C auf  $2\text{KNO}_3$  verwendet; denn die Wärmeentwicklung und die Verbrennungsgeschwindigkeit sinken in dem Maße, als an Stelle von Kohlendioxyd das Kohlenoxyd auftritt. Für ersteres beträgt die molekulare Bildungswärme 95 Cal., für letzteres nur 29,7 Cal. (s. unter Kohlendioxyd und Kohlenoxyd).

Maßgebend für die Wirksamkeit eines Schieß- oder Sprengstoffs ist zunächst nicht die Gasentwicklung, sondern die bei dem Umsatz der Bestandteile freiwerdende Energie, für die wir in erster Annäherung die Reaktionswärme einsetzen können. Manche stark explodierbare Stoffe, wie Kaliumchlorat und Phosphor, Aluminiumfeile und Natriumsulfat oder Acetylsilber bzw. Acetylenkupfer, entwickeln wenig bzw. gar keine Gase, aber in außerordentlich kurzer Zeit bedeutende Energiemengen. Umgekehrt liefert 1 kg Wasser von  $100^\circ$  bei der Verdampfung gegen 1700 Liter Dampf, und 1 kg Ammoniumbicarbonat gibt gegen 850 Liter Ammoniak, Wasserdampf und Kohlendioxyd, demnach ein viel größeres Gasvolumen als das gleiche Gewicht Schwarzpulver; aber Wasser oder Ammoniumbicarbonat verdampfen nur in dem Maße, als von außen Wärme zugeführt wird. Die Verdampfung von Wasser und die Dissoziation von Ammoniumbicarbonat sind wärmeverbrauchende Vorgänge, während der Umsatz einer Schwarzpulvermischung unter Wärmeaustritt verläuft.

Allgemein muß betont werden, daß zu Schieß- oder Sprengstoffen sich nur solche Gemische oder Verbindungen eignen, die einer exothermen, d. h. unter Wärmeentwicklung verlaufenden inneren Umlagerung fähig sind, und die kalorimetrisch gemessene Wärmeentwicklung läßt annähernd die günstigsten Falles erzielbare Wirksamkeit berechnen.

Die bei einer explosionsartig verlaufenden Reaktion austretende Gasmenge spielt insofern eine wichtige Rolle, als sie die Energie des Vorganges auf die Umgebung überträgt, als elastisch wirkenden Druck bei Schießstoffen oder als zerschmetternde Stoßwelle bei Sprengstoffen.

Die Wärmeentwicklung beträgt für 1 kg Gewehrpulver gegen 580 Cal., was einer maximalen Arbeitsleistung von  $580 \times 427 = 247\,660$  m/kg entspricht, d. h. es könnte in einer die ganze Energie ausnutzenden Maschine so viel mechanische Arbeit gewonnen werden, daß die Anzahl der gegen die Erdschwere gehobenen Kilogrammgewichte multipliziert mit der Hubhöhe (in Metern) obigem Produkt gleich ist.

Die Temperatur während der Verbrennung des Schießpulvers, die Explosionstemperatur, dürfte etwa  $2500^\circ$  betragen, so daß die entwickelten Gase nach eben beendeter Verbrennung ein rund zehnmal größeres Volumen einnehmen als nach der Abkühlung auf  $0^\circ$  und bei



760 mm Druck. Im eng umschließenden Raum eines Gewehrlaufes kann der Gasdruck demgemäß bis auf 2800 Atm. ansteigen.

Damit die Energie der Pulverladung möglichst auf das Geschöß übertragen werden kann, muß die Geschwindigkeit der Verbrennung so groß sein, daß diese beendet ist, wenn das Geschöß sich dem Ende des Laufes nähert; doch erreicht man praktisch kaum mehr als  $\frac{1}{3}$  des Effekts, d. h. nur wenig mehr als  $\frac{1}{3}$  der Energie des verbrannten Pulvers tritt als Bewegungsenergie  $= \frac{m}{2} v^2$  des Geschosses auf, während fast  $\frac{2}{3}$  als Erwärmung der Umgebung und Erschütterung der Luft mit den ausströmenden Gasen verloren gehen.

Für die Regulierung der Verbrennungsgeschwindigkeit ist neben der Zusammensetzung, Dichtung und Körnung des Pulvers (s. vorhin) auch wichtig die Art der Zündung. Zwar ist für die Art, wie das Schwarzpulver abbrennt oder explodiert, die Zündung lange nicht in dem Maße entscheidend wie für Schießbaumwolle oder für die neueren Sprengstoffe, aber die Wirkung der Ladung nimmt doch wesentlich zu mit der Stärke der Zündung.

Gutes Schwarzpulver entzündet sich schon bei ungefähr 270°, weshalb der an Stahl und Feuerstein gerissene Funke schon hinreichte, um das Zündkraut (feinkörniges, nicht poliertes, schwefelreiches Pulver) auf der Zündpfanne der älteren Gewehre zu entflammen. Der hiervon ausgehende Pulverblitz brachte dann die Pulverladung im Lauf zur Verbrennung. Erheblich wirksamer als diese Flammenzündung erwies sich die seit etwa 1815 allmählich eingeführte Perkussionszündung der Handfeuerwaffen, bei der die blitzartig schnelle Flamme und der jähe Stoß der Zündpillen oder Zündhütchen die Ladung trifft.

Zwar hat man bald nach der Entdeckung des Kaliumchlorats versucht, dieses an Stelle des trägeren Salpeters zu verwenden (Berthollet 1786) und verschiedene Chloratpulver, wie z. B. das weiße Schießpulver (3 Tle. Kaliumchlorat, 1 Tl. Rohrzucker, 1 Tl. gelbes Blutlaugensalz) aufgebracht, aber diese erwiesen sich in der Handhabung zu gefährlich und in der Wirkung zu jäh. Das Schwarzpulver blieb das geschößtreibende Mittel für Gewehre und Geschütze, bis Vieille (1886) den Weg fand, auf dem man die Verbrennungsgeschwindigkeit der Schießbaumwolle für diesen Zweck genügend regulieren kann.

### Rauchschwaches Pulver.

Zwar gehört die von Schönbein in Basel 1846 und bald darauf von Böttger in Frankfurt erfundene Schießbaumwolle als Abkömmling der Cellulose in das Gebiet der organischen Chemie; weil sie sich aber auch von der Salpetersäure ableitet und der kohlenwasserstoffhaltige Rest lediglich wegen seiner Verbrennbarkeit in Betracht kommt, kann sie auch hier schon kurz erwähnt werden.

Die Schießbaumwolle wird dargestellt durch Eintauchen von möglichst reiner, trockener Cellulose (am besten Watte) in ein Gemisch von 1 Vol. reiner Salpetersäure mit dem 1,5fachen Vol. konzentrierter Schwefelsäure, so daß die Säure ausreicht, um die Cellulose vollkommen zu benetzen. Nach ein bis zwei Stunden wird die Flüssigkeit durch Pressen und Schleudern entfernt und der Rückstand mit viel Wasser wiederholt



gewaschen, schließlich ausgekocht und dann getrocknet. Der chemische Vorgang besteht hauptsächlich darin, daß die Hydroxylgruppen der Cellulose mit der Salpetersäure unter Wasseraustritt reagieren, wodurch  $-ONO_2$ -Gruppen an Kohlenstoff gebunden werden.

Die Schießbaumwolle von der annähernden Zusammensetzung der Trinitrocellulose,  $C_6H_7O_2(ONO_2)_3$ , ist als chemische Verbindung dem Schwarzpulver von vornherein überlegen, weil in ihr der Sauerstoff in unmittelbarster Nähe zum Kohlenstoff und Wasserstoff getreten ist, so daß die Verbrennung viel schneller vor sich gehen kann als in einem mechanischen Gemisch. Zudem ist sie vollkommen vergasbar: 1 kg Schießwolle liefert rund 900 Liter Gas (auf 0° und 760 mm reduziert) und entwickelt etwa 1000 Cal. Sie übertrifft demnach das Schwarzpulver hinsichtlich der Gasentwicklung im Verhältnis 3:1, hinsichtlich der Verbrennungswärme um fast 2:1. Deshalb kann in Gewehren und Geschützen 1 Tl. Schießwolle 3 Tle. Schwarzpulver ersetzen. Zudem läßt sich die Verbrennungsgeschwindigkeit und damit der auf das Geschoß wirkende Anfangsdruck durch Gelatinieren und Formen zu Blättchen oder Röhren infolge der Abänderung der entzündbaren Oberfläche besser regulieren und den Forderungen des Kalibers anpassen als beim Schwarzpulver. Das Gelatinieren wird bewirkt durch Methylalkohol, Aceton oder Essigäther, wodurch die Schießbaumwolle gallertig aufquillt und formbar wird. Nach dem Formen wird das Gelatinierungsmittel abgedunstet, und es hinterbleibt die Schießwolle als hornartig feste, dichte Masse.

Als höchst leistungsfähiges, ohne Rauch verbrennendes Triebmittel hat die Schießwolle das Schwarzpulver größtenteils verdrängt; doch wird dieses in untergeordneten Mengen immer noch verwendet, um als Beiladung in den Patronen für Geschütze das verhältnismäßig schwer zündbare Nitrocellulose-Röhrenpulver zum gleichmäßig schnellen Abbrennen zu bringen. Auch für Jagd- und Scheibengewehre wird das Schwarzpulver vielfach noch bevorzugt wegen seiner angeblich sichereren Geschoßführung und wegen seiner unbegrenzten Haltbarkeit in der Patrone. Alle, auch die besten rauchschwachen Pulversorten erleiden bei jahrelangem Aufbewahren eine langsame Zersetzung, die bei verhältnismäßig geringen Mängeln im Reinigungsverfahren bis zur explosiven Selbstentzündung führen kann. Zum Füllen von Zündschnüren und Brennzündern der Granaten dient nach wie vor ungekörntes, festgestampftes Mehlpulver aus Salpeter, Schwefel und Kohle.

### Sprengpulver.

Diese dem Schießpulver nahestehenden Mischungen von 65 bis 75 Proz. Salpeter, 15 bis 10 Proz. Schwefel, 20 bis 15 Proz. Kohle wirken, wie dieses selbst, hauptsächlich durch den statischen Druck der bei hoher Temperatur entwickelten Gase, doch mit dem Unterschied, daß man bei Sprengungen durch festen Abschluß des Explosionsraumes das Entweichen der Gase in einer Richtung und damit die Druckentlastung so weit hindert, daß ein möglichst großer Teil der Umgebung in Stücken fortgeschleudert wird.

Durch Erhöhung des Kohlenstoffgehalts erreicht man bei Sprengpulver eine Steigerung der entwickelten Gasmasse, durch verminderte Pressung des Pulverkuchens bis zum spez. Gew. von 1,5 statt 1,7 bis 1,8 bei Schießpulver ein etwas schnelleres Abbrennen des gekörnten Sprengpulvers. Zum Schutz gegen die Feuchtigkeit der Bohrlöcher wird das Sprengpulver oberflächlich stark poliert, meist unter Zusatz von Graphit. In weicherem tonigen



Gestein wird dieses Pulver wegen seiner mehr schiebenden als zerschmetternden Wirkung den eigentlichen Sprengstoffen auch gegenwärtig noch vielfach vorgezogen. Ist bei sehr trockener Luft, wie in Steinsalz- oder in den Salpeterbergwerken (Chilesalpeter), die Gefahr des Feuchtwerdens vermindert, so kann man den Kalisalpeter durch den billigeren Natronsalpeter ersetzen und Sprengpulver aus 76 Proz. Natronsalpeter, 10 Proz. Schwefel, 14 Proz. Kohle verwenden, wobei zur Umhüllung der Salpetertheilchen bei der Herstellung die Masse bis zum Schmelzen des darin enthaltenen Schwefels erhitzt wird. An Stelle der Kohle dienen auch Kohlenstoffverbindungen, wie Steinkohlenpech, Teer, Harze, Fette usw. Der Petroklastit z. B. besteht aus 69 Proz. Natronsalpeter, 5 Proz. Kalisalpeter, 10 Proz. Schwefel, 15 Proz. Pech und 1 Proz. Kaliumbichromat.

### Sprengstoffe.

Wie im vorhergehenden Abschnitt hervorgehoben worden ist, gelang die Einführung der Schießbaumwolle als geschoßtreibendes Mittel erst, nachdem durch Gelatinieren und Formen die Verbrennungsgeschwindigkeit bedeutend herabgemindert und der des gekörnten Schwarzpulvers genähert werden konnte. Dieses brennt als gepreßter, zusammenhängender Pulverkuchen nach Piobert mit einer Geschwindigkeit von etwa 10 mm in der Sekunde ab, als gekörntes Schießpulver von 3,5 m in der Sekunde, wenn nach einfacher Flammzündung die Verbrennung von Korn zu Korn durch die zwischenliegenden Luft Räume hindurch übertragen wird. Nach starker Perkussionszündung mittels Zündhütchen erreicht die Verbrennungsgeschwindigkeit der besten Schwarzpulversorten 10 m in der Sekunde, so daß etwa 1 kg in einer zylindrischen Patrone in  $\frac{1}{100}$  Sekunde abbrennt. Diese Zeit genügt im allgemeinen, um das Geschoß in Bewegung zu setzen und dadurch die Druckarbeit der Gase größtentheils in kinetische Energie umzuwandeln. Bei wesentlich gesteigerter Verbrennungsgeschwindigkeit wird dieser Nutzeffekt geringer, und die Rohrwände wie auch das Geschoß werden zunehmend deformiert. So zertrümmerte das Chloratpulver von Berthollet das Geschützrohr, und auch die lose oder nur gepreßte Schießbaumwolle verursachte mehrere ähnliche Unglücksfälle.

Diese bei Schießstoffen zu vermeidende Zerstörung der Umhüllung wird umgekehrt bei den Sprengstoffen absichtlich auf das mögliche Höchstmaß gebracht, indem man die Auswahl unter den chemischen Verbindungen oder Gemischen so trifft und die Zündung so verstärkt, daß die Ladung in möglichst kurzer Zeit vergast wird.

Schwarzpulver und gelatinierte Schießwolle sind keine Sprengstoffe im eigentlichen Sinne des Wortes, obwohl man durch Einschließen einer Pulverladung wie des Sprengpulvers in einem fest zugekeilten Bohrloch Sprengwirkung herbeiführen kann, weil trotz der verhältnismäßig langsamen Gasentwicklung durch den festen Verschuß die Steigerung des Druckes bis zu dem Maße erfolgt, daß die Umgebung weichen muß, d. h. das Gestein zertrümmert wird.

Um den Unterschied der Wirkungsweise von Pulver einerseits und einem Sprengstoff andererseits recht deutlich wahrzunehmen, bringe



man 5 g Jagd- oder Schwarzsprengpulver neben 0,5 g Bleiazid (s. Stickstoffwasserstoffsäure) auf ein 0,5 mm dickes, möglichst freiliegendes Aluminiumblech oder auf steifen Karton und zünde beide mit einem an einem Stock befestigten Brenner schräg von oben aus an. Das Pulver verpufft, ohne einen Eindruck auf der Unterlage zu hinterlassen, das Bleiazid dagegen explodiert mit lautem, scharfem Knall und schlägt wie ein auftreffendes Geschöß ein Loch in die Unterlage, weil die von Gasentwicklung begleitete Zersetzung so schnell vor sich geht, daß die darüber liegende Luft nicht nachgibt und die Energie größtenteils auf die Unterlage wirken muß. Beim Pulver dagegen wird die Luft in der verhältnismäßig viel längeren Zeit des Ab Brennens weggeschoben und damit die Unterlage vom Druck entlastet.

**Deflagration, Verpuffung, Explosion, Detonation.** Bei Schwarzpulver und gelatinierter Schießbaumwolle bewirkt die zündende Flamme ein schichtenweises, von der Oberfläche aus nach innen fortschreitendes Abbrennen; das bei freiliegenden Massen nur zur Verpuffung führt. Diesen lediglich durch Wärmeübertragung von Teil zu Teil vermittelten Vorgang nennt man Deflagration oder Abbrennen. Steigt der Druck infolge festen Einschlusses der Ladung, so wirkt dieser beschleunigend und führt zur Explosion.

Die Geschwindigkeit, mit der die Deflagration stattfindet, beträgt, wie erwähnt, bei Schwarzpulver in gekörnter Form etwa 3,5 m in der Sekunde, während die Explosionsgeschwindigkeit bis auf 10 m ansteigen kann.

Nach Berührung mit einer Flamme oder durch elektrische Funken verpufft das Schießpulver; im geschlossenen Raum durch Sprengkapsel gezündet, explodiert es mit großer Geschwindigkeit.

Bei den eigentlichen Sprengstoffen erfolgt das Abbrennen meist langsam und schreitet in manchen Fällen nicht weiter. Z. B. brennt Nitroglycerin, in einem Streifen Filtrierpapier aufgesaugt, nur mit ruhiger Flamme ab, Pikrinsäure oder Trinitrotoluol geben eine rußende, leicht erlöschende Flamme, die Ammonsalpetersprengstoffe werden von der darauf gerichteten Flamme langsam vergast, meist ohne für sich weiter zu brennen. Durch jähes Überhitzen oder durch sehr starken Schlag werden aber diese Sprengstoffe zur heftigsten Detonation gebracht, indem statt der thermischen Zündung die Stoßwirkung den chemischen Umsatz fortpflanzt.

Bei einigen Explosivstoffen, wie bei den Fulminaten, Aziden, nitroglycerinhaltigen Sprengstoffen, nichtgelatinierter Schießwolle, geht die thermische Zündung schließlich von selbst in die dynamische Stoßzündung über, indem mit steigender Reaktionsgeschwindigkeit sich nicht nur der Druck, sondern auch die Drucksteigerung in der Zeiteinheit vermehrt. Diese Drucksteigerung in der Zeiteinheit wirkt als Stoß auf die Nachbarteilchen. Die chemische Selbstbeschleunigung der fortschreitenden Reaktion, die durch die Steigerung der Temperatur bewirkt wird,



bedingt also ihrerseits eine Steigerung der Stoßwirkung auf die benachbarten Teile. Geht diese so weit, daß es zur Stoßzündung kommt, so pflanzt diese den Zerfall vom Ort der Zündung aus weiter fort, sowohl innerhalb der Sprengstoffmasse als auch außerhalb derselben, durch Zwischenschichten von Luft oder Wasser hindurch auf eine entfernter liegende Sprengladung (Detonationsübertragung).

Diese Stoßwirkung breitet sich nicht wie der statische Druck nach allen Seiten gleichmäßig aus, sondern schreitet hauptsächlich in der Richtung des gegebenen Impulses durch die Masse fort mit einer Geschwindigkeit, die bis auf 8000 m in der Sekunde steigen kann. Wird die für den betreffenden Sprengstoff charakteristische Höchstgeschwindigkeit durch die dynamische Stoßzündung erreicht, so nennt man den Vorgang eine Detonation.

Ob die Stoßwirkung nach Art einer akustischen Welle sich ausbreitet mit einer für den betreffenden Stoff eigentümlichen Wellenlänge, wie Abel angenommen hat, oder nach Art der Erschütterung eines Hammerschlages, wie Wöhler meint, muß dahingestellt bleiben, da über das Wesen der sogenannten Detonationswelle zurzeit noch ein geheimnisvolles Dunkel schwebt. Es genügt einstweilen die Vorstellung, daß durch den vornehmlich in einer Richtung sich fortpflanzenden Stoß die von diesem erreichten Teile zum beginnenden Zerfall gebracht werden, wobei die Erschütterung als solche oder auch die Kompressionswärme auslösend wirken. Die Schnelligkeit, mit der die chemische Zersetzung innerhalb der getroffenen Teile sich vollzieht, ist verschieden von der Geschwindigkeit, mit der die Detonationswelle oder der Detonationsstoß fortschreitet, so daß die Geschwindigkeit der Druckentwicklung im Explosionsraum mit der Detonationsgeschwindigkeit nicht zusammenfällt.

Die Detonation durchschreitet den Sprengstoff in Form einer Druckwelle, und die Geschwindigkeit dieser Welle ist um so größer, je größer der durch die Sprengstoffzersetzung entwickelte Druck ist. Die Detonationsgeschwindigkeit, d. h. die Höchstgeschwindigkeit, mit der die Zersetzung den Sprengstoff durchläuft, ist für diesen eine charakteristische Konstante, sofern er in bestimmter Form der Dichte vorliegt. Für einige der wichtigsten Sprengstoffe sind diese Werte in Metern pro 1 Sekunde die folgenden:

Stoff	Detonations- geschwindigkeit m	Stoff	Detonations- geschwindigkeit m
Nitroglycerin . . .	1000—1600	Tetranitromethylanilin	7200
Methylnitrat . . .	2100	Schießbaumwolle als	
Gurdynamit . . .	6370	trockenes Pulver. .	6300
Pikrinsäure . . .	6700—7200	Desgl. mit 10 Proz. Wasser	6330
Trinitrotoluol. . .	6400—6700	" " 16 " "	6800

Die Schießbaumwolle ist hier nicht in gelatinierter Form, sondern in feinfaserigem, gepreßtem Zustand verglichen worden.



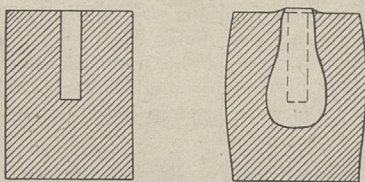
Infolge dieser im Vergleich zu Schießpulver außerordentlich gesteigerten Ausbreitung der chemischen Zersetzung werden bei detonierenden Sprengstoffen die Energie- und die Gasentwicklung derart beschleunigt, daß eine schiebende Wirkung auf die Umgebung zunächst nicht ausgeübt wird, sondern eine zerschmetternde, wie der oben aufgeführte Vergleich von Schießpulver mit Bleiazid lehrt.

Die zerschmetternde Kraft nennt man die Brisanz (von briser brechen), und die hierzu fähigen Stoffe nennt man brisante oder Sprengstoffe im engeren Sinne des Wortes. Brisante Stoffe zertrümmern die nächstgelegenen festen Gegenstände, auch wenn sie frei liegen oder nur wenig eingedämmt sind (z. B. durch Bedecken mit Sand).

Maßgebend für die Brisanz ist in erster Linie die Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung und die damit zusammenhängende Geschwindigkeit der Drucksteigerung, dann die als Reaktionswärme meßbare Energieentwicklung, die Menge der entwickelten Gase und die Dichte des Materials.

Zur Messung der Brisanz dient entweder der Stauchapparat, wobei die Deformierung eines Kupferzylinders gemessen wird, oder der Bleiblock von Trauzl. Dieser besteht aus einem zylindrischen, massiven Bleizylinder von

Fig. 111.



Bleiblock nach Trauzl.

20 cm Höhe und 20 cm Durchmesser mit einer zentralen Bohrung von 12,5 cm Tiefe und 2,5 cm Weite. In diese Bohrung bringt man 10 g des Sprengstoffs, mit Stanniol umschlossen, darauf die Zündung und bedeckt dann die Öffnung mit trockenem Sand. Nach der Detonation erscheint der Bleiblock ausgebaucht, wie Fig. 111 zeigt. Das Volumen der flaschenförmigen Ausbauchung wird durch Ausfüllen mit Wasser aus einem graduirten Gefäß gemessen. Je größer die Brisanz, um so stärker ist im allgemeinen die Ausbauchung. Diese kommt dadurch zustande, daß die Wirkung der Detonation so plötzlich auftritt, daß der lockere Besatz von Sand und die darüber liegende Luft erst ausweichen können, nachdem das Blei schon teilweise nachgegeben hat. Im Trauzlblock kommt demnach nicht der statische Druck der Explosionsgase, sondern nur der dynamische Druck des Detonationsstoßes zur Geltung.

Dementsprechend gibt Schieß- oder Sprengpulver fast keine Ausbauchung, weil die Gase infolge der verhältnismäßig langsamen Verbrennung Zeit haben, um aus der Öffnung oben entweichen zu können.

Bei gleicher Zündung mit einer 2 g Knallquecksilber enthaltenden Sprengkapsel geben je 10 g

Explosivstoff	Ausbauchung in Kubikzentimeter	Explosivstoff	Ausbauchung in Kubikzentimeter
Nitromannit . . . . .	650	Pikrinsäure . . . . .	320
Nitroglycerin . . . . .	600	Trinitrotoluol . . . . .	300
Schießwolle, gepreßt . . . . .	420	Knallquecksilber . . . . .	150
Gurdynamit . . . . .	350	Schwarzpulver . . . . .	30



Im Vorlesungsversuch kann man den Trauzblock nachahmen durch einen solchen aus zähem, feuchtem Porzellanton mit 20 cm Breite und 20 cm Höhe, in dessen oberer Fläche man mit einem Bleistift einen 11 cm tiefen Schacht anbringt. Hierin läßt man in einem Papierröhrchen 3 g Schießpulver bzw. 0,5 g Bleiazid oder 1 g Dynamit und 0,05 g Bleiazid verpuffen bzw. detonieren und schneidet danach den Tonblock mit dem Messer senkrecht durch, um die Wirkung sichtbar zu machen (J. Eggert).

**Beständigkeit der Sprengstoffe, Herbeiführung der Detonation, Initialzündung.** Um als Sprengstoff dienen zu können, muß eine Substanz gegen äußere Einwirkungen, wie Temperatursteigerung oder Erschütterung, so weit beständig sein, daß die Handhabung ohne große Gefahr möglich ist. Demgemäß sind sehr empfindliche Stoffe, wie z. B. der Chlornickstoff oder die organischen Diazoverbindungen, von der praktischen Verwendung ausgeschlossen.

Die Entzündungstemperaturen liegen für die gebräuchlichen Explosivstoffe oberhalb 150°, z. B. für Schießwolle bei 183 bis 186°, Nitroglycerin 160 bis 220°, Gurdynamit 180 bis 200°, Pikrinsäure oberhalb 225°, desgleichen Trinitrotoluol.

Die Salze der Knallsäure verpuffen nach L. Wöhler und F. Martin gegen 200°, z. B. Knallquecksilber bei 215°, Knallsilber bei 170°, die Azide meist bei beträchtlich höheren Temperaturen, wie z. B. Silberazid bei 297°, Bleiazid bei 327°, Mercuroazid bei 281°.

Je beständiger ein Explosivstoff gegen Hitze und Schlag ist, um so gefahrloser läßt er sich verwenden, um so schwerer ist er im allgemeinen aber auch detonierbar. Umgekehrt bieten die empfindlichen Stoffe, wie besonders das Knallquecksilber und die Azide, den Vorteil, daß sie schon durch einfache Feuerzündung zur Detonation gebracht werden können. Zwar verpufft freiliegendes Knallquecksilber nach Berührung mit einer Flamme nicht viel lebhafter als Schießpulver, es blitzt auf, woher auch die Benennung Fulminat stammt, ohne Knall und ohne Zerstörung der Unterlage. Preßt man aber 0,3 g Knallquecksilber oder mehr in ein einseitig abgeschlossenes Röhrchen aus Pappe oder dünnem Kupferblech und entzündet das freie Ende, so geht die thermische Zündung der obersten Schicht in der darunter liegenden Masse von selbst in die dynamische über, indem der Druck infolge der zunehmenden Reaktionsgeschwindigkeit so schnell steigt, daß diese Steigerung in der Zeiteinheit als Stoß auf die unteren tieferen Schichten wirkt und diese ebenso zur Detonation bringt wie etwa der Schlag eines Hammers. Die anfängliche Deflagration geht nach kurzer Wegstrecke in dem Knallquecksilber über in die Detonation.

Noch viel schneller und fast unmittelbar erfolgt dieser Übergang bei den Aziden von Blei, Quecksilber, Silber, Kupfer, Cadmium, so daß schon Teilchen von wenigen Zentigrammen Gewicht bei Berührung mit einer Flamme detonieren und demgemäß die Unterlage deformieren. Besonders das Bleiazid hat vor dem Knallquecksilber den Vorteil größerer Brisanz bei geringerer Empfindlichkeit gegen Schlag und Erhitzung.



Auch Schießwolle und Nitroglycerin können bei großer Schichtendicke aus der Deflagration zur Detonation fortschreiten, meist aber erst, nachdem ein beträchtlicher Teil in einer für die Sprengarbeit wertlosen Weise abgebrannt ist.

Allgemein kann man die Explosivstoffe einteilen in solche, die nach Flammenzündung schnellstens zur Detonation gelangen, und in solche, bei denen dies nicht oder nur nach verhältnismäßig längerer Zeit eintritt.

In der Praxis verwendet man beide Arten von Explosivstoffen und verteilt diese so, daß der möglichst unempfindliche Sprengstoff als Hauptladung die eigentliche Sprengarbeit zu verrichten hat und seine Detonation ausgelöst wird durch eine kleine Menge eines leicht detonierbaren Explosivstoffs, den man als Detonator tunlichst erst an Ort und Stelle der Verwendung hinzubringt. Diese Teilung hat den großen Vorteil, daß hierdurch die Gefahren beim Herstellen und beim Transport der Sprengladungen sehr vermindert werden.

Als Detonator oder Initialsprengstoff diente bisher meist das Knallquecksilber, das, zu 0,3 bis 3 g in dünnwandige Kupferhülsen gepreßt (Sprengkapseln), auf die Ladung gesetzt und durch irgend eine Flammenzündung zur Detonation gebracht wird. Neuerdings zieht man hierfür das Bleiazid vor und läßt hiervon etwa 0,1 g auf eine leicht detonierbare Zwischenladung (meist Tetranitromethylanilin) wirken (L. Wöhler).

Erst durch solche zunächst von Alfred Nobel eingeführte Sprengkapseln konnte man auch trägere und darum ungefährlicher zu handhabende Sprengstoffe zur wirksamen Detonation bringen.

### Übersicht über die wichtigsten Sprengstoffe.

Chlorat- und Perchloratsprengstoffe. Dem Schwarzpulver am nächsten stehen die Mischungen von Chloraten und Perchloraten mit brennbaren Stoffen. Die Detonierbarkeit dieser Sprengstoffe im Unterschied vom nichtdetonierbaren, wohl aber verpuffungs- und explosionsfähigen Schwarzpulver erklärt sich aus der endothermen Natur der Chlorate und dem sehr geringen Energieverbrauch, der zur Abgabe des Sauerstoffs aus den Perchloraten im Gegensatz zu dem schwer zersetzbaren Salpeter erforderlich ist. Siehe bei Chlorsäure, Kaliumchlorat und Kaliumperchlorat.

Wegen der etwas größeren Beständigkeit gegen Hitze und mechanische Erschütterung zieht man neuerdings meist die Perchlorate den Chloraten vor und hat dabei den Vorteil, daß erstere entsprechend der Formel z. B.  $\text{KClO}_4$  mehr Sauerstoff enthalten als die Chlorate, wie z. B.  $\text{KClO}_3$ .

Um aus Kaliumchlorat bzw. Natriumchlorat oder Kaliumperchlorat sprengkräftige Mischungen zu erzielen, wählt man den Zusatz an Kohle, Kohlewasserstoffen, Harzen, Fetten, Ölen u. dgl. so, daß der Sauerstoff hinreicht, um Kohlenstoff und Wasserstoff zu  $\frac{3}{4}$  in Kohlendioxyd und Wasser zu verbrennen. Beim Mischen muß, insbesondere wenn Chlorate verwendet

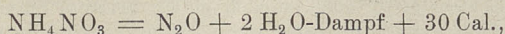


werden, harte Reibung vermieden werden, was man entweder durch Zugabe von Wasser (zumal bei löslichem Kohlenstoffträger) oder dadurch erreicht, daß man das Chlorat mit dem öligen Kohlenstoffträger trinkt.

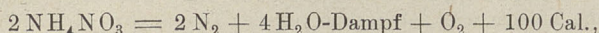
Am sichersten vermeidet man vorzeitige Entzündung dadurch, daß die Mischung erst an Ort und Stelle der Sprengung hergestellt wird, indem das Chlorat in loser, aufsaugungsfähiger Form in der Patrone kurz vor dem Abschießen z. B. mit Nitrobenzol getränkt wird. Neben dem letzteren dienen meist Harz oder Paraffin als Kohlenstoffträger.

Die Chloratsprengstoffe kommen unter den Namen: Cheddit, von dem Ort Chedde in der Schweiz, wo eines der größten Chloratwerke besteht, Silesia (Schlesien), Barbarit, Miedzankit usw., die Perchloratsprengstoffe als Alkalisit, Hammonit, Permontit, Persalit, Helagon, Peragon usw. in Verwendung. Das amerikanische Rackerock enthält neben Kaliumchlorat und Nitrobenzol noch etwa 12 Proz. Pikrinsäure.

Ammonsalpetersprengstoffe. Das Ammoniumnitrat zerfällt, wie früher schon besprochen wurde (s. bei Stickoxydul), bei gelindem Erhitzen nach der Gleichung:



bei jäher Überhitzung mit einem Gebläse aber verbrennt es mit gelber Stichflamme im wesentlichen nach:



wobei nebenher auch Stickoxyd auftritt.

Durch den Schlag einer 2 bis 3 g Knallquecksilber enthaltenden Sprengkapsel kann das Ammoniumnitrat zur Detonation gebracht werden, wie Lobry de Bruyn gezeigt hat; aber hierbei wird, wie die Gleichung ergibt, der verfügbare Sauerstoff nicht vollkommen ausgenutzt. Um dies zu erreichen, mischt man dem Ammonsalpeter so viel leicht brennbare, aber schwerflüchtige Kohlenstoffverbindungen zu, daß diese annähernd vollkommen verbrannt werden können. Hierdurch wird die Empfindlichkeit gegen Detonationszündung, wie auch die Wärmeentwicklung und damit die Energie der Detonation gesteigert.

Als einfachster Sprengstoff dieser Art ist das Dynamon aus 90 Proz. Ammonnitrat und 10 Proz. Rotkohle zu erwähnen. Dieser brennt nach Flammenzündung langsam ab, entfaltet aber nach Initiierung mit einer 2 g-Sprengkapsel eine Detonationsgeschwindigkeit von 4180 m in der Sekunde und wirkt demgemäß als brianter Sprengstoff.

Der von K. Roth 1887 erfundene Roburit III besteht aus 87 Proz. Ammonnitrat, 11 Proz. Dinitrobenzol und 2 Proz. Chlornaphthalin. Der Dahmenit enthält 91,3 Proz. Ammonnitrat, 6,5 Proz. Naphthalin, 2,2 Proz. Kaliumbichromat, der Titanit VI 80 Proz. Ammonsalpeter, 15 Proz. Dinitronaphthalin, 5 Proz. Curcumamehl. Donarit, aus 80 Proz. Ammonsalpeter, 12 Proz. Trinitrotoluol, 4 Proz. Nitroglycerin, 4 Proz. Mehl, erreicht eine Detonationsgeschwindigkeit von 3700 bis 3800 m in der Sekunde, Monachit, aus 81 Proz. Ammonsalpeter, 13 Proz. aromatischen Nitrokörpern, 5 Proz. Kalisalpeter, 1 Proz. Mehl, eine solche von 4600 bis 4800 m, Aldorfit, aus 81 Proz. Ammonsalpeter, 17 Proz. Trinitrotoluol, 2 Proz. Roggenmehl, eine solche von 4960 m. Ähnlich zusammengesetzt sind der Ammoncahücit, der Ammoncarbonit und zahlreiche ähnliche Mischungen, deren einzelne Aufzählung hier zu weit führen würde. Die ersten dieser Sprengmischungen sind in Frankreich unter dem Namen Grisoutine aufgekomen.



Allen diesen Ammonitrat sprengstoffen kommt eine mittlere Detonationsgeschwindigkeit von 3500 bis 5000 m zu. Die Wärmeentwicklung beträgt gegen 900 Cal. für 1 kg, die Gasmenge, auf 0° und 760 mm reduziert, beträgt gegen 1000 Liter für 1 kg, die Ausbauchung im Trauzblock für 10 g Substanz 300 bis 320 ccm.

Die Wirksamkeit steht demgemäß merklich zurück hinter der von Nitroglycerin und Dynamit ausgeübten, aber dafür zeichnen sich die Ammonitratmischungen vor allen anderen Sprengstoffen sehr vorteilhaft aus durch die vollkommen gefahrlose Handhabung und durch die verhältnismäßig geringe und weniger heiße Detonationsflamme, so daß sie Kohlenstaub-Luftgemische und schlagende Wetter (s. bei Methan) meist nicht entzünden. Sie werden deshalb als Sicherheitssprengstoffe, zumal im Steinkohlenbergbau, an Stelle von Schwarzpulver oder Dynamit sehr viel verwendet.

Die Entzündungstemperatur von Schlagwettern mit 5 bis 14 Proz. Methan-gehalt liegt bei etwa 650°, doch zünden mäßig brisante Sprengstoffe in der Regel nicht mehr, wenn ihre theoretische Explosionstemperatur, wie sie aus der Wärmeentwicklung sich berechnen läßt, nicht über 2200° liegt, weil infolge der Ausdehnung und Arbeitsleistung die aus dem Explosionsherd austretenden Verbrennungsgase sich schnell und stark abkühlen. Hochbrisante Sprengstoffe können aber, abgesehen von der Temperatur der Explosionsgase, schlagende Wetter durch die Stauchung der nächstliegenden Luftschichten entzünden, desgleichen langsam abbrennende, wie Schwarzpulver, durch die große und verhältnismäßig lange andauernde Explosionsflamme. Zur praktischen Erprobung der Wettersicherheit von Sprengstoffen dienen besondere Versuchsstrecken.

Unter dem 2 kg-Fallhammer geben die Ammonsalpetergemische erst von 80 cm Fallhöhe an Teilexplosionen, bei 12stündigem Erhitzen auf 70° bleiben sie meist unverändert, in einem Kohlefeuer werden sie langsam verzehrt. Man kann 500 g, in eine Blechdose eingeschlossen, in den Herd einer Schmiedeeise werfen, ohne Explosion befürchten zu müssen; es entweicht nach einiger Zeit das entwickelte Gas mit fauchendem Geräusch, aber ohne Verpuffung. Hält man eine solche Patrone in eine Gebläseflamme, so wird sie zwar von dieser allmählich vergast, aber nur so lange, als sie von der Flamme berührt wird. Selbst durch Blitzschlag erfolgt keine Zündung. Diese Gefährlosigkeit gestattet die Versendung der fertigen Sicherheitssprengstoffe auf der Eisenbahn ohne Vorsichtsmaßregeln, sowie die Aufbewahrung im Bergwerk selbst. Daß sie trotz dieser Unempfindlichkeit gegen äußere Einflüsse durch eine Sprengkapsel mit 2 bis 3 g Knallquecksilber zu sehr wirksamer Detonation gebracht werden, beweist die gewaltige Wirksamkeit des Initialimpulses und läßt Nobels Erfindung der Sprengkapsel als den wichtigsten Fortschritt auf dem Gebiete der Sprengtechnik erscheinen.

Die Mehrzahl der besonders für die Kriegstechnik wichtigen Sprengstoffe gehört in das Gebiet der organischen Chemie und soll deshalb hier nur in äußerster Kürze erwähnt werden.

Schießwolle (s. weiter vorn) in nicht gelatiniertem Zustande und mit etwa 10 Proz. Wassergehalt kann bis zu einer Detonationsgeschwindigkeit von 6800 m gebracht werden und diente früher für Torpedos, Seeminen und Sprengpatronen der Pioniere.

Nitroglycerin,  $C_3H_5(NO_3)_3$ , gibt bei der Detonation für 1 kg 1470 Cal. und entwickelt rund 700 Liter Gas von Normalzustand. Zur



bequemerer Handhabung dieses öligen Körpers (Nobels Sprengöl) saugt man ihn in Kieselgur auf oder gelatiniert ihn mittels mäßig nitrierter Cellulose zu Gurdynamit bzw. Gelatinedynamit. Hierdurch wird auch die Detonationsgeschwindigkeit bis gegen 8000 m gesteigert.

Pikrinsäure oder Trinitrophenol,  $C_6H_2(NO_2)_3.OH$ , gibt wegen des mangelhaften Sauerstoffgehaltes nur 900 Cal. für 1 kg bei 880 Liter Gasentwicklung; aber die Detonationsgeschwindigkeit ist trotzdem sehr groß und erreicht bis 7300 m für das gegossene Material. Sie wurde als Melinit, Lyddit, Shimose bis vor kurzem zum Füllen von Sprenggranaten gebraucht.

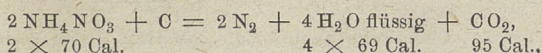
Trinitrotoluol,  $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3$ , ist für letzteren Zweck fast ausschließlich zur Verwendung gelangt, weil es schon bei  $81^\circ$  schmilzt, deshalb in den Geschoßhohlraum gefahrlos eingegossen werden kann und nicht wie die Pikrinsäure mit dem Metall der Wandungen leicht explodierende Salze gibt, sondern neutral reagiert. Obgleich infolge des noch ungünstigen Sauerstoff:Kohlenstoffverhältnisses die Energie hinter der der Pikrinsäure zurückbleibt, ermöglicht doch die gleichfalls sehr hohe Detonationsgeschwindigkeit von etwa 6700 m eine intensive Brisanzwirkung.

In Zukunft dürften besondere Bedeutung erlangen:

**Sprengmischungen mit flüssiger Luft als Sauerstoffträger, Oxyliquit.** Die imponierenden Wirkungen der vorhin beschriebenen Sprengstoffe beruhen nicht sowohl auf der Größe der entwickelten Energie als vielmehr auf der außerordentlichen Schnelligkeit, mit der diese entfaltet wird. So beträgt die Verbrennungswärme von 1 kg Nitroglycerin nur 1470 Cal. gegenüber 11500 Cal. für 1 kg Petroleum. Letzteres muß aber den zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoff aus der Luft entnehmen, während ersteres diesen schon gebunden enthält und dadurch zu einer detonativen Verbrennung befähigt ist, bei der 1 kg in weniger als  $\frac{1}{10\,000}$  Sekunde umgesetzt wird.

Die verhältnismäßig geringe Energieentwicklung der praktisch verwendeten Sprengstoffe hängt enge zusammen mit ihrer Beständigkeit bei gewöhnlicher Temperatur, denn diese Körper sind in bezug auf die gebundenen Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff exotherme Verbindungen bzw. Gemische von solchen und verbrauchen demgemäß beim Zerfall in die freien Elemente beträchtliche Energiemengen, so daß der Anstoß zur Zersetzung von außen [zutretende Energie erfordert.

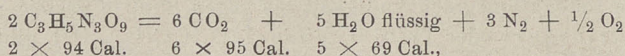
Der Zerfall in die Elemente verbraucht für 1 Mol Ammonsalpeter 70 Cal., für 1 Mol Nitroglycerin 94 Cal., und diese Wärmemengen sind von den Bildungswärmen der Verbrennungsprodukte Wasser und Kohlendioxyd abzuziehen, um die Verbrennungswärme zu erhalten. Z. B. ist der Zerfall des Ammonsalpetersprengstoffs Dynamon aus 90 Proz. Ammonnitrat und 10 Proz. Rotkohle unter der vereinfachenden Annahme von reinem Kohlenstoff statt Rotkohle folgenderweise zu formulieren:





wobei  $276 + 95 = 371$  Cal. entwickelt und 140 Cal. verbraucht werden, so daß frei austreten  $371 - 140 = 231$  Cal., wenn 160 g Ammonsalpeter sich mit 12 g Kohle umsetzen.

Für Nitroglycerin<sup>1)</sup> gilt die Gleichung:



wobei  $570 + 345 = 915$  Cal. entwickelt und 188 Cal. verbraucht werden, so daß frei austreten  $915 - 188 = 727$  Cal., wenn 454 g Nitroglycerin verbrennen zu flüssigem Wasser, Kohlendioxyd, Stickstoff und Sauerstoff.

Die bei der Detonation zur Arbeitsleistung verfügbare Wärme ist demnach der Überschuß der Wärmeentwicklung von seiten der Verbrennungsprodukte, vermindert um den Wärmeverbrauch, den die Zersetzung der ursprünglichen Verbindung verlangt. Um diesen Verbrauch auszuschalten, muß man den Sauerstoff in elementarer, nicht gebundener Form dem zu verbrennenden Kohlenstoff-Wasserstoffträger bieten. Da aber der Sauerstoff als Gas bei gewöhnlicher Temperatur ein sehr großes Volumen einnimmt und sich mit der verbrennbaren Substanz, sofern diese nicht gleichfalls gasförmig ist, nicht mischen läßt, muß der Sauerstoff als Flüssigkeit und demgemäß bei etwa  $-188^\circ$  verwendet werden.

Hierauf beruht nun die Anwendung der flüssigen Luft zu Sprengzwecken.

Nachdem Linde im Jahre 1895 die Verflüssigung der Luft im großen Maßstabe erreicht hatte, ging er zu Versuchen über, welche die Verwendung derselben in der Technik bezweckten. Dabei fand er 1897, daß Gemische von flüssiger Luft mit gepulverter Holzkohle, durch einen glimmenden Span entzündet, ähnlich wie Schießpulver mit heißer Flamme schnell abbrennen und nach der Erschütterung durch eine Sprengkapsel heftig explodieren. Noch günstigere Ergebnisse lieferte die Anwendung von Watte, die mit Kohlepulver überstäubt war, an Stelle der gepulverten Holzkohle, weshalb mit den unter der Bezeichnung Oxyliquit im Jahre 1898 patentierten Mischungen alsbald umfangreiche praktische Versuche ausgeführt wurden, so namentlich von der Carbonit-A.-G. in der Fabrik Schlebusch. Wesentliche Verbesserungen wurden erreicht mit Korkkohle aus Korkabfällen und auch mit Kieselgur, die auf 60 Gew.-Tle. 40 Tle. Petroleum enthielt.

Trotzdem wurde das neue Verfahren nur kurze Zeit bei den Sprengungen am Simplontunnel angewendet und dann wieder verlassen, weil infolge der raschen Verdampfung der flüssigen Luft die Wirkung unsicher war und weil die geringe Ladedichte (bei einem spezifischen Gewicht von nur 1,2) weitere Bohrlöcher und damit erheblich größeren Arbeitsaufwand erforderte als bei Dynamit.

Erst im Jahre 1913 wurden von Kowastch und Baldus die Versuche wieder aufgenommen und dann von der deutschen Sprengluftgesellschaft mit schnell wachsendem Erfolg in die Technik eingeführt.

Ohne auf technische Einzelheiten einzugehen, soll hier nur die wissenschaftliche Darlegung der Grundlagen für das Sprengluftverfahren gegeben werden.

Hierfür ist zunächst daran zu erinnern, daß die flüssige Luft wegen des niedrigen Siedepunktes vom Stickstoff  $= -195,7^\circ$  gegenüber dem

<sup>1)</sup> Neumann, Chemische Technologie. Verlag Hirzel, Leipzig.



Sauerstoff = — 183,0° teilweise schon im Verflüssigungsapparat und weiterhin beim Aufbewahren zunehmend an Sauerstoff angereichert wird, so daß zunächst meist ein Gemisch von 40 bis 45 Proz. Sauerstoff vorliegt, dessen Sauerstoffgehalt durch freiwillige Verdunstung des Stickstoffs oder zweckmäßiger in besonderen Apparaten noch wesentlich erhöht wird. Dies ist deswegen von Bedeutung, weil die Temperatur während der Verbrennung und die Schnelligkeit dieser letzteren um so größer ist, je reiner der Sauerstoff vorliegt; denn der Stickstoff verbraucht als träge Beimischung zur Verdampfung Wärme, ohne sich selbst an dem Verbrennungsvorgang zu beteiligen. In der Praxis schwankt der Sauerstoffgehalt der zum Schuß verwendeten flüssigen Luft zwischen 50 bis 80 Proz. O<sub>2</sub>.

Die Verdampfungswärme von flüssiger Luft und ihren Komponenten ist auffallend gering und beträgt für 1 kg bei — 188° gegen 65 Cal., für 1 kg reinen Sauerstoff 61 Cal. Da 1 kg Sauerstoff bei der Verbrennung mit Kohle rund 3000 Cal. entwickelt, wird die zur Verdampfung und weiterhin zur Erwärmung des Sauerstoffs erforderliche Wärmemenge von der Verbrennungswärme fast um das 50fache übertroffen. Hieraus erklärt sich die auf den ersten Blick hin erstaunliche Tatsache, daß solche Gemische trotz der niederen Anfangstemperatur von etwa — 185° auf das heftigste verbrennen und explodieren können. Die Einleitung der Verbrennung erfordert für besonders leicht entzündliche Kohle gegen + 300°, für Petroleum annähernd + 650°, und der Umsatz spielt sich dementsprechend bei hoher Temperatur ab, wobei nicht der flüssige Sauerstoff, sondern der an der Kohle adsorbierte und der infolge der Verdampfung gasförmig gewordene Sauerstoff die Verbrennung bewirken.

Der anfangs flüssige Zustand von Sauerstoff bzw. Luft dient nur dazu, den zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoff in möglichst konzentrierter Form als ausgiebigen Vorrat für die nachfolgende Vergasung darzubieten.

Als Maßstab für die Energieentfaltung können folgende Zahlen dienen:

Mit reinem Sauerstoff liefert:

- 1 kg Kohlenstoff + Sauerstoff 2140 Cal.,
- 1 „ Benzol + Sauerstoff 2330 Cal.,
- 1 „ Petroleum + Sauerstoff gegen 2800 Cal.

Mit 95proz. Sauerstoff liefert:

- 1 kg Kohle-Petroleum (gleiche Teile gemischt) + flüssige Luft 2253 Cal.,
- 1 „ Naphthalinruß + flüssige Luft 2180 Cal.

Mit 50proz. Sauerstoff:

- 1 kg Kohle-Petroleum (gleiche Teile gemischt) + flüssige Luft 1300 Cal.



Da die Wärmeentwicklung aus 1 kg Nitroglycerin 1470 Cal. beträgt, so folgt hieraus eine meist beträchtlich höhere Leistungsfähigkeit der Oxyliquitgemische, zumal da beide Stoffe gleicherweise vollkommen vergast werden und demgemäß das Volumen der Verbrennungsprodukte annähernd denselben Raum einnimmt.

Die Detonationsgeschwindigkeit von flüssigen Luft-Sprengmischungen dürfte zwar auch bei Verwendung von hochprozentigem Sauerstoff nur mittelmäßig sein im Vergleich zu den anderen Sprengstoffen, doch genügt die Brisanz für Gesteinssprengungen den praktischen Anforderungen.

Vergleichende Versuche in festem Sandschiefer ergaben für die gleiche Menge zertrümmerten Gesteins =  $5,63 \text{ m}^3$  an Dynamit einen Verbrauch von  $10 \text{ kg} = 14 \text{ } \mathcal{M}$ , an Oxyliquit von nur  $4,5 \text{ kg} = 3,5 \text{ } \mathcal{M}$  Gesamtkosten.

Dem als Chedditt bekannten Chloratsprengstoff gegenüber erwies sich die Sprengkraft von Oxyliquit mehr als doppelt überlegen.

Zudem brauchen die Sprengstoffe aus flüssiger Luft beim Schießen in gut besetzten Bohrlöchern keine Sprengkapsel zur Detonierung, sondern nur einen gewöhnlichen Flamenzünder, doch läßt sich die Brisanz nicht unbedeutend erhöhen, wenn eine  $0,3 \text{ g}$ -Knallquecksilbersprengkapsel aufgesetzt wird.

Ein nicht zu vermeidender Nachteil von Oxyliquitmischungen jeglicher Art ist die schnelle Abnahme der Wirksamkeit während des Aufbewahrens vor dem Schuß, da die flüssige Luft und mit ihr der Sauerstoff in 15 bis 25 Minuten längstens so weit abdunstet, daß die Mischung nur noch schwach abbrennt und später gar nicht mehr verbrennen kann. Hinsichtlich der Sicherheit im Betriebe ist dies natürlich ein Vorteil, weil Versager ohne jede Gefahr entfernt werden können, wie ja auch die noch nicht in flüssige Luft getauchten Patronen völlig ungefährlich sind. Aber für die Sprengung selbst ist dieser Umstand im selben Maße hinderlich; doch läßt sich in Bergwerken die günstige Zeit zum Abtun des Schusses innehalten. Für kriegsmäßigen Gebrauch ist dies aber meist unmöglich, weshalb die Sprengverfahren mit flüssiger Luft hier beschränkteren Eingang gefunden haben.

Die Dauer der Wirksamkeit einer Oxyliquitfüllung hängt außer von der Umhüllung ganz besonders von der Natur und der äußeren Beschaffenheit des die flüssige Luft aufnehmenden Bestandteiles ab. Als solcher ist am geeignetsten möglichst fein zerteilte, poröse und leicht verbrennbare Kohle, wie z. B. Ruß oder Korkmehlkohle, die das Fünffache ihres Gewichtes an flüssigem Sauerstoff aufnehmen können. Auch Kieselgur in Gegenwart von 30 bis 40 Proz. Petroleum ist brauchbar. Man füllt diese Stoffe meist in dünne Schläuche aus Leinwand oder Baumwolle und tränkt sie am Ort des Verbrauches durch Eintauchen in ein Gefäß mit flüssiger Luft, aus der sie vorzugsweise den schwerer flüchtigen Sauerstoff aufsaugen. Nach dem Tauchen werden die Patronen in das Bohrloch eingeführt, mit der Zündung versehen und binnen 5 bis 10 Minuten abgeschossen.

Mit diesem Verfahren ist die Sprengtechnik zurückgekehrt auf den für die Experimentalchemie grundlegenden Vorgang der Verbrennung im freien Sauerstoff, und wie so oft hat sich das einfachste Mittel als das wirksamste bewährt. Die praktische Durchführung war aber erst möglich, nachdem es Linde gelungen war, den gasförmigen Sauerstoff in die mehr als tausendmal dichtere Form des flüssigen Zustandes überzuführen. So werden in der Chemie oftmals alte Probleme lebens- und entwicklungsfähig durch neue Erfolge auf anderen Gebieten der technischen Wissenschaften.



## II. Neuere anorganisch-chemische Strukturlehre.

**1. Haupt- und Nebenvalenzen.** Nach ihrer Zusammensetzung teilt man die Verbindungen der anorganischen Chemie ein in solche erster, zweiter und höherer Ordnung.

Verbindungen erster Ordnung enthalten im Molekül ein Atom, gebunden an unter sich gleichartige andere Atome oder Gruppen, wie z. B.  $\text{ClH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{ClK}$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{AuCl}_3$  oder  $\text{FH}$ ,  $\text{FK}$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SnF}_4$ ,  $\text{NbF}_5$ , desgleichen  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ .

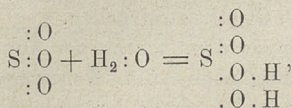
Verbindungen zweiter und höherer Ordnung entstehen durch Vereinigung von Molekülen erster Ordnung. Beispiele sind:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{SnCl}_6\text{K}_2$ ,  $\text{PtCl}_6\text{K}_2$ ,  $\text{AuCl}_4\text{K}$  oder  $\text{SiF}_6\text{H}_2$ ,  $\text{SiF}_6\text{K}_2$ ,  $\text{BF}_4\text{H}$ ,  $\text{BF}_4\text{K}$ ,  $\text{SnF}_6\text{H}_2$ ,  $\text{SnF}_6\text{K}_2$ ,  $\text{NbF}_7\text{K}_2$ , desgleichen  $\text{SO}_3\text{H}_2$ ,  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ,  $\text{SO}_3\text{K}_2$ ,  $\text{SO}_4\text{K}_2$ ,  $\text{SiO}_3\text{K}_2$ ,  $\text{SnO}_3\text{K}_2$ ,  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  usw.

Nun sind die Verbindungen erster Ordnung im Sinne der Valenzlehre meist gesättigt, indem z. B. das zweiwertige Sauerstoffatom im Wasser zwei einwertige Wasserstoffatome gebunden hält, oder das sechswertige Schwefelatom im Schwefeltrioxyd drei zweiwertige Sauerstoffatome bindet usw.

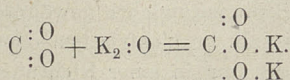
Die Moleküle von Verbindungen erster Ordnung sind deshalb für sich existenzfähig, wie dies in vielen Fällen durch die Dampfdichte erwiesen werden kann.

Obwohl nach der Valenzlehre in ihrer ursprünglichen Fassung die Affinitätsbeträge der Atome in den geäußerten Valenzen abgesättigt sind, vereinigen sich die Verbindungen erster Ordnung dennoch untereinander vielfach zu solchen von zweiter oder höherer Ordnung.

Um dies zu erklären, hat man entweder eine Erhöhung der Wertigkeit annehmen müssen, wie z. B. bei der Bildung von Chlorammonium aus Ammoniak und Chlorwasserstoff nach:  $\overset{\text{III}}{\text{N}}\text{H}_3 + \text{ClH} = \overset{\text{V}}{\text{N}}\text{H}_4\text{Cl}$ , oder man hat dem Sauerstoffatom die Fähigkeit zugeschrieben, sich „aufzurichten“, d. h. die doppelte Bindung in zwei einfache aufzuteilen, wie z. B. bei der Bildung der Schwefelsäure:



oder bei der Bildung von kohlensaurem Salz:

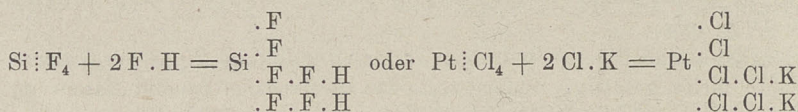




Diese Auffassung vom Wesen der Säurebildung aus Anhydrid und Wasser bzw. der Salzbildung aus Säureanhydrid und basischem Oxyd ist zunächst mangelhaft, weil sie eine Umlagerung der an sich sehr beständigen Sauerstoffbindungen in den Komponenten als treibende Kraft für den vielfach explosionsartig heftigen Verlauf der Reaktion annimmt, sie läßt sich aber wenigstens formal durchführen, solange es sich um die Vereinigung von Oxyden handelt. Dagegen versagt sie vollkommen für die Erklärung der Verbindungen höherer Ordnung aus Halogeniden.

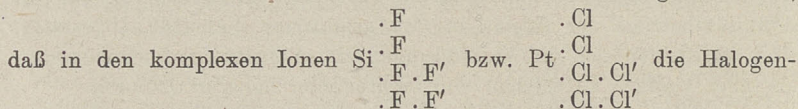
Wenn sich Chlorwasserstoff, Chlorkalium, Fluorwasserstoff, Fluorkalium mit Zinnchlorid, Platinchlorid, Goldchlorid, Borfluorid, Siliciumfluorid usw. zu Chloro- oder Fluorosäuren bzw. deren Salzen verbinden, so bleibt das Halogen einwertig und kann nicht, wie der zweiwertige Sauerstoff, die Brücke bilden zwischen dem Nichtmetall und dem Wasserstoff bzw. dem Metall.

Um diese wichtige und mindestens ebenso zahlreiche Körperklasse analog den Sauerstoffsalzen zu formulieren, müßte man eine Erhöhung der Wertigkeit einzelner Halogenatome annehmen, etwa nach den Formeln:



In der Tat ist man zeitweilig so weit gegangen, ohne zu bedenken, daß eine solche, ad hoc gemachte, willkürliche Erhöhung der Wertigkeit einzelner Atome den Wert der Valenzlehre beseitigt; denn eine Lehre, nach der die Wertigkeit beliebig schwanken darf, kann uns keinen Anhaltspunkt bieten für die Beurteilung von Strukturfragen.

Auch würde man bei der Annahme solcher Formeln folgern müssen,



atome im selben Molekül verschiedene Funktion besitzen und damit verschiedenes Verhalten zeigen sollten; es läßt sich aber auch in wässrigen Lösungen bei den empfindlichsten Untersuchungsmethoden keine solche Verschiedenheit nachweisen, sondern wir müssen annehmen, daß in den Halogenosäuren und Halogenosalzen alle Halogenatome desselben Moleküls völlig gleich gebunden sind, was wir durch die einfache Schreibweise  $[\text{SiF}_6]\text{H}_2$  oder  $[\text{PtCl}_6]\text{H}_2$  ausdrücken.

Die Tatsachen zwingen demnach zu der Annahme, daß in den Verbindungen erster Ordnung noch Affinitätsbeträge nach außen wirksam sind, obwohl die Valenzen innerhalb der Moleküle erster Ordnung sich abgesättigt haben. Wenn auch diese Annahme dem an die Anschauungen der Physik, zumal der Elektrizitätslehre gewöhnten Naturforscher vollkommen geläufig ist, da z. B. im elektrischen oder magnetischen Kraftfeld die Kraftlinien nicht nur in einer Richtung verlaufen, so hat es



doch längerer Zeit bedurft, um sie in der Chemie durchzusetzen. Man war vollkommen daran gewöhnt worden, den Bindungsstrich, wie z. B. in  $\text{Cl}-\text{H}$ , im buchstäblichen Sinne aufzufassen und ihn mit einem „ausgestreckten Arm“, einem „gespannten Draht“ oder einem „Haken“ zu vergleichen. Nachdem aber schließlich auch in der organischen Chemie zahlreiche Tatsachen bekannt wurden, die zur Annahme der Teilbarkeit von Valenzeinheiten (Partialvalenzen von Thiele) zwangen, kam die schon früher von A. Werner vertretene Theorie der Nebenvalenzen zur allgemeinen Geltung. Danach bleiben auch nach Betätigung der Valenzen, wie z. B. in  $\text{Cl}-\text{H}$  oder in  $\text{Pt}\equiv\text{Cl}_4$ , noch Affinitätsbeträge (Nebenvalenzen) übrig, die, nach außen wirkend, die Vereinigung von Molekülen erster Ordnung zu solchen von höherer Ordnung herbeiführen.

Man drückt diese Nebenvalenzen durch punktierte Linien aus: ...., während für die Hauptvalenzen nach wie vor der einfache Bindungsstrich: — gebraucht wird.

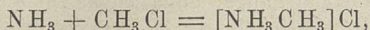
Z. B. wirken Chlorwasserstoff und Platinchlorid zunächst mittels der Nebenvalenzen aufeinander:  $\text{Pt}\equiv\text{Cl}_4:::(\text{ClH})_2$ , oder Schwefelsäureanhydrid auf Wasser:  $\text{S}\equiv(\text{O})_3\ldots(\text{OH}_2)$ .

Wenn dann die Anlagerung erreicht ist, dann verteilt sich der Affinitätsbetrag gleichmäßig innerhalb des Komplexes, wie  $[\text{PtCl}_6]$  oder  $[\text{SO}_4]$ , aber es bleibt dann noch so viel Affinität verfügbar, daß vom Komplex aus noch zwei Wasserstoff- oder Alkaliatome gebunden werden:  $[\text{PtCl}_6] = \text{H}_2$  und  $[\text{SO}_4] = \text{H}_2$  bzw.  $[\text{PtCl}_6] = \text{K}_2$  und  $[\text{SO}_4] = \text{K}_2$ .

Infolge der Stellung außerhalb des Komplexes sind die Wasserstoff- und die Kaliumatome ionisierbar, während die direkt an das zentrale Metallatom gebundenen Halogen- oder Sauerstoffatome auch in Lösung nicht abdissoziieren können.

Ganz ähnlich erfolgt die Bildung der Ammoniumsalze, z. B. von Salmiak nach:  $\text{N}\equiv\text{H}_3\ldots(\text{HCl})$  gibt  $[\text{NH}_4]\text{Cl}$ , wobei das in der freien Salzsäure ionisierbar gebundene Wasserstoffatom nach Eintritt in den Komplex diese Fähigkeit verloren hat, während der Ammoniumkomplex als Ganzes das Chloratom ionisierbar bindet.

Daß im Ammonium alle vier Wasserstoffatome gleicherweise gebunden sind, läßt sich aus dem Verhalten der alkylsubstituierten Ammoniumgruppe folgern, indem die Vereinigung von z. B. Methylamin mit Salzsäure:  $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HCl} = [\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cl}$  zu demselben Salz führt wie die von Ammoniak mit Methylchlorid:



und außerdem bei dem schrittweisen Eintritt von vier verschiedenen Alkylen in die Ammoniumgruppe die Reihenfolge, in der diese Alkyle eintreten, gleichgültig ist, wie die organische Chemie lehrt.

Zu der Folgerung, daß Verbindungen erster Ordnung, obwohl sie im Sinne der Valenzlehre chemisch gesättigt sind, dennoch bindende



Kräfte, Nebenvalenzen, äußern, führte auch schon die vergleichende Betrachtung der Kobaltiammine, indem die Moleküle des Wassers gleich den Halogenatomen oder Säureresten an Stelle von Ammoniakmolekülen in den Komplex eintreten können. Auch zeigte die Reihe der Prusso- und der Prussisalze,  $[\text{FeCy}_5\text{X}]\text{Na}_n$  bzw.  $[\text{FeCy}_5\text{X}]\text{Na}_{n-1}$ , daß an Stelle der Nitrosogruppe des Nitroprussidnatriums nicht nur der Nitrit-, Sulfit-, Arsenitrest, sondern auch Ammoniak oder Wasser in den Komplex aufgenommen werden.

**2. Die Bedeutung der Koordinationszahl.** An vielen Beispielen ist schon nachgewiesen worden, daß die Zahl der mit einem Metallatom zu einem Komplex sich verbindenden Atome, Reste oder Moleküle innerhalb einer Verbindungsklasse konstant ist. Sie wurde Koordinationszahl genannt und in den meisten Fällen, wie bei den Halogeno-, Nitrito-, Cyano-, Hydroxosäuren oder bei den Hydraten und Amminen von Chrom, Kobalt und dem vierwertigen Platin, gleich 6 gefunden. Auch in den beständigsten und wichtigsten Heteropolysäuren (s. bei Molybdänsäuren) ist die Koordinationszahl gleich 6.

Der Koordinationszahl 4 begegnet man bei vielen Sauerstoffsäuren, die sich vom Phosphor, Schwefel, Mangan, Osmium, Ruthenium ableiten, desgleichen bei den Amminen und Säuren mit zweiwertigem Platin. Bei dem Kohlenstoff fällt die Koordinationszahl 4 mit der Valenzzahl 4 zusammen, und hierauf zumeist beruht das eigenartige Gepräge der organischen Verbindungen.

Für die anorganische Chemie ist die Koordinationszahl von großer Bedeutung, weil sie viel sicherer als die oft wechselnde Valenz Beziehungen zwischen der Struktur und den Eigenschaften der Verbindungen auffinden läßt.

Einige aus dem experimentellen Teil dieses Buches bekannte Beispiele werden dies näher klarlegen: Aus Phosphortrichlorid und Wasser entsteht phosphorige Säure, die nach der Valenzlehre gleich dem Phosphortrichlorid dreiwertigen Phosphor enthalten sollte und die Struktur haben müßte:  $\text{P}(\text{OH})_3$ . Statt dessen folgt aus den Reaktionen, daß die phosphorige Säure unsymmetrisch aufgebaut ist, gemäß der Formel  $[\text{HPO}_3]_2$  mit fünfwertigem Phosphor. Mit den Folgerungen aus der Valenzlehre steht dies in offensichtlichem Widerspruch.

Dagegen läßt die Koordinationslehre diese Struktur der phosphorigen Säure voraussehen. Denn wie bei der Phosphorsäure,  $[\text{PO}_4]_4$ , so müssen auch bei der phosphorigen Säure, ohne Rücksicht auf den Oxydationsgrad des Phosphors, neben diesem vier Atome sich am Aufbau des Komplexes beteiligen. Da nur drei Sauerstoffatome vorhanden sind, muß ein Wasserstoffatom mit in den Komplex einbezogen werden, woraus unmittelbar die Formel  $[\text{HPO}_3]_2$  folgt.

In gleicher Weise führt die Koordinationslehre für die unterphosphorige Säure zu der experimentell erwiesenen Formel  $[\text{H}_2\text{PO}_2]_2$ .



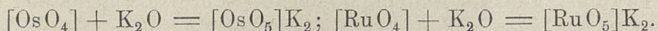
Die schweflige Säure entsteht aus Thionylchlorid und Wasser nach:  $\text{SOCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_3\text{H}_2 + 2 \text{HCl}$ , und man sollte nach der Valenzlehre daraus die Strukturformel  $\text{OS}(\text{OH})_2$  mit vierwertigem Schwefel erwarten. Tatsächlich hat aber die schweflige Säure die unsymmetrische Struktur  $[\text{HSO}_3]\text{H}$  mit sechswertigem Schwefel. Aus der Koordinationslehre folgt diese unmittelbar, weil der Schwefel, wie die Schwefelsäure,  $[\text{SO}_4]\text{H}_2$ , zeigt, die Koordinationszahl 4 besitzt. Um diese zu erfüllen, muß außer den drei Sauerstoffatomen noch ein Wasserstoffatom in den Komplex gezogen werden, was zu der Formel  $[\text{HSO}_3]\text{H}$  führt.

Für die sogenannte Sulfinsäure folgt in ähnlicher Weise die Struktur  $[\text{H}_2\text{SO}_2]$ , wie sie auch durch die sich davon ableitenden Sulfone  $\text{R}-\text{SO}_2-\text{R}$  bestätigt wird.

Daß in der schwefligen Säure und in der Sulfinsäure auch komplex gebundener Wasserstoff noch durch Metalle ersetzt werden kann, ist in der sauren Natur des Schwefelatoms begründet; denn auch der Schwefelwasserstoff ist eine Säure, obwohl beide Wasserstoffatome direkt an Schwefel gebunden sind.

Unerklärlich nach der Valenzlehre ist das Verhalten der höheren Oxyde von Mangan, Ruthenium und Osmium. Diese erlangen Säurenatur nur durch die Beladung mit Sauerstoffatomen, und man sollte demnach erwarten, daß sie um so mehr Basenäquivalente binden könnten, je höher die Oxydationsstufe ist. Statt dessen liefern die niedrigeren Oxyde mit sechswertigem Metall,  $\text{MnO}_3$ ,  $\text{RuO}_3$ ,  $\text{OsO}_3$ , zweibasische Säuren:  $\text{MnO}_4\text{H}_2$ ,  $\text{RuO}_4\text{H}_2$ ,  $\text{OsO}_4\text{H}_2$ , die höheren Oxyde mit siebenwertigem Metall aber nur einbasische Säuren:  $\text{MnO}_4\text{H}$ ,  $\text{RuO}_4\text{H}$ , und die Oxyde mit achtwertigem Metall,  $\text{RuO}_4$ ,  $\text{OsO}_4$ , bilden keine Säuren mehr, sie sind neutrale Oxyde. Die Koordinationslehre erklärt dieses Verhalten ohne weiteres: die Koordinationszahl 4, wie sie in den Manganaten,  $[\text{MnO}_4]\text{K}_2$ , Rutheniaten,  $[\text{RuO}_4]\text{K}_2$ , Osmiaten,  $[\text{OsO}_4]\text{K}_2$ , festgelegt ist, kann nicht überschritten werden. Dies müßte aber eintreten, wenn aus Permanganat,  $[\text{MnO}_4]\text{K}$ , oder Perrutheniat,  $[\text{RuO}_4]\text{K}$ , höher basische Salze entstehen sollten, wie z. B.  $[\text{MnO}_4]\text{K} + \text{K}_2\text{O} = [\text{MnO}_5]\text{K}_3$ .

Desgleichen würde eine Salzbildung aus den Tetroxyden  $[\text{RuO}_4]$  und  $[\text{OsO}_4]$  ergeben:



Eine solche Änderung der Koordinationszahl kann nicht eintreten, weil die Zahl 5 die Grenze der Beladung des Metallatoms mit Sauerstoff überschreitet, und deshalb unterbleibt die Salzbildung bzw. sie wird beschränkt auf das in den Permanganaten und Perrutheniaten gegebene Maß.

**3. Räumliche Deutung der Koordinationszahl.** Als endliche Gebilde müssen die Atome und die daraus aufgebauten Moleküle oder Komplexe räumlich begrenzt sein, und ihre gegenseitige Lage wird be-



stimmt durch die bindenden Kräfte, wenn auch unter dem Antrieb der Wärme die Teile eines Moleküls oder Komplexes um ihre Gleichgewichtslage oszillierende Bewegungen ausführen können.

Die Anordnung der Teile kann eine ebene, flächenhafte oder eine körperliche, räumliche, sterische sein.

Da die Koordinationszahl angibt, wie viele Atome, Reste oder Moleküle mit einem Zentralatom zu einem Komplex vereinigt sind, muß ihr eine bestimmte geometrische oder stereometrische Bedeutung zukommen. Für die Zahl 4 kommen in Betracht: 1. eine durch vier Punkte abgesteckte Fläche, 2. ein durch vier Punkte im Raum festgelegtes Tetraeder.

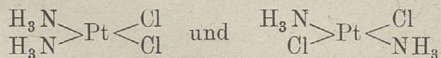
Die Zahl 6 führt entweder 1. zu einem Sechseck oder 2. zu einem Oktaeder.

Die Zahl 8, wie sie bei den Molybdän- und Wolframcyanosäuren vorkommt, entspricht einem Achteck oder einem Würfel.

Die Zahl 4 ist von ausschlaggebender Bedeutung für die Kohlenstoffverbindungen und ist hier, wie die organische Chemie lehrt, im Sinne einer tetraedrischen Anordnung zu deuten, so daß das Kohlenstoffatom im Mittelpunkt, die daran gebundenen Atome oder Reste in den Ecken eines Tetraeders stehen. Auch der Ammoniumkomplex mit seinen organischen Abkömmlingen hat tetraedrischen Aufbau.

Zu einem anderen Ergebnis führte die Untersuchung bei den Platosamminen. Wie dort gezeigt worden ist, gibt es zwei isomere Verbindungen von der Formel  $[(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2]$ , die als Reises's zweites Chlorid und als Peyron's Chlorid unterschieden werden. Da diese Isomerie nicht auf verschiedener chemischer Bindung beruhen kann, denn in beiden Fällen sind sowohl die Ammoniakmoleküle als auch die Chloratome direkt an Platin gebunden, so muß sie durch eine verschiedene Anordnung im Raume oder in der Ebene bedingt sein. Ersterenfalls würden die Ammoniakmoleküle und die Chloratome in den Ecken eines Tetraeders stehen, während das Platinatom sich im Zentrum befindet. Da aber zwei Ecken eines Tetraeders stets unmittelbar nebeneinander liegen, kann ein Gebilde wie  $[(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2]$  keine verschiedene räumliche Anordnung ergeben, die tatsächlich bestehende Isomerie läßt sich so nicht erklären.

Wohl aber ist dies ohne weiteres möglich, wenn man annimmt, daß die Chloratome und die Ammoniakmoleküle um das Platinatom herum in einer Ebene liegen; denn die beiden Formen



sind offenbar voneinander verschieden. Erstere Stellung bezeichnet man nach einem in der organischen Chemie gebräuchlichen Ausdruck als Cis-, letztere als Transform, von cis diesseits und trans jenseits.

Die Isomerie der beiden Platosammine  $[(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$  führt uns demnach zur Annahme der flächenhaften viereckigen Anordnung des Komplexes.

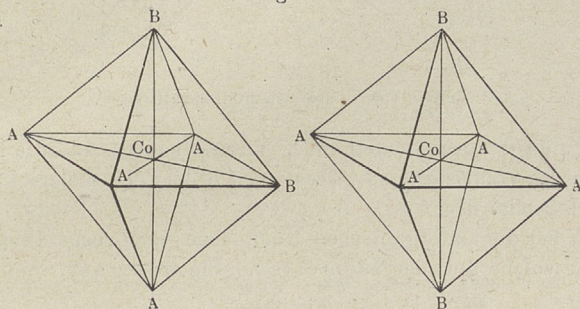


Für die Komplexe mit der Koordinationszahl 6 kommt man auf ähnlichem Wege zur Überzeugung, daß hier die sechs außer dem Zentralatom im Komplex vorhandenen Atome, Reste oder Moleküle in den sechs Ecken eines Oktaeders oder einer vierseitigen Doppelpyramide gelagert sind, während das Kobalt, Chrom oder sonstige Metallatom sich im Zentrum dieses Körpers befindet.

Man kennt nämlich als Isomere bei gleicher chemischer Bindung die Croceo- und Flavokobaltamine,  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{X}$ , die grünen Praseosalze und die violetten Violeosalze,  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{X}$ . Bezeichnen wir die Ammoniakmoleküle mit  $A$ , die Säurereste bzw. Chloratome mit  $B$ , so läßt die oktaedrische Anordnung in der Tat diese Isomerie zu, wie aus den Zeichnungen (Fig. 112) sich ergibt.

Dagegen würde die flächenhafte Anordnung des Komplexes zu einem Sechseck drei Isomere fordern, demnach mehr, als tatsächlich existieren.

Fig. 112.



Isomerie von Diacidotetramminkobaltsalzen.

1. Kantenstellung.  
cis-Form.

2. Diagonalstellung.  
trans-Form.

Wie man sieht, sind in den beiden Formen 1 und 2 sowohl die Ammoniakmoleküle  $A$  als auch die komplex gebundenen Säurereste oder Chloratome  $B$  gleicherweise an das zentrale Kobaltatom  $\text{Co}$  gebunden, und die Verschiedenheit beider Formen liegt nur in der verschiedenen gegenseitigen Lage der Komponenten. Man nennt dies zum Unterschied von der auf verschiedener Bindungsweise beruhenden Strukturisomerie eine geometrische Isomerie.

Auch bei Verbindungen mit dem Komplex  $[\text{CoA}_3\text{B}_3]$  sind bei oktaedrischer Anordnung zwei Isomere zu erwarten, je nachdem  $B$  oder  $A$  in drei Ecken angeordnet ist, die in einer Oktaederfläche liegen, oder in drei Ecken auf der Schnittfläche des Oktaeders, wie dies die folgenden Abbildungen (Fig. 113) zeigen.

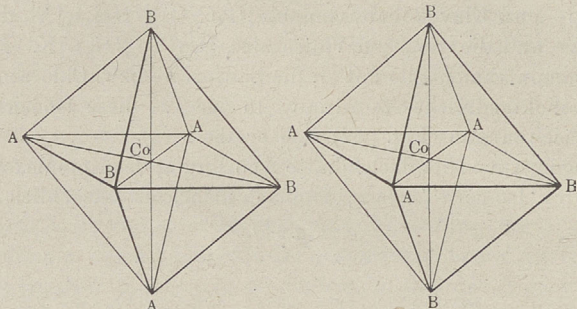
Hier entspricht der erste Fall der Kantenstellung, der zweite der Diagonalstellung.

In der Tat sind bei einigen Verbindungen der allgemeinen Formel  $[\text{CoA}_3\text{B}_3]$  zwei verschiedene Formen dargestellt worden, wie z. B. bei den Trinitrotrihydroxokobaltiaten,  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{OH})_3]\text{Me}_3$ .



In der organischen Chemie wird die Auffassung von der tetraedrischen Gruppierung der an das Kohlenstoffatom gebundenen Atome oder Reste gegründet auf die Existenz von optisch isomeren Verbindungen. Diese treten auf, wenn ein Kohlenstoffatom vier verschiedene Atome oder Reste trägt, nach dem Schema  $CR_1R_2R_3R_4$ . Hier sind zwei Formen möglich, die im Verhältnis von Bild und Spiegelbild zueinander stehen

Fig. 113.

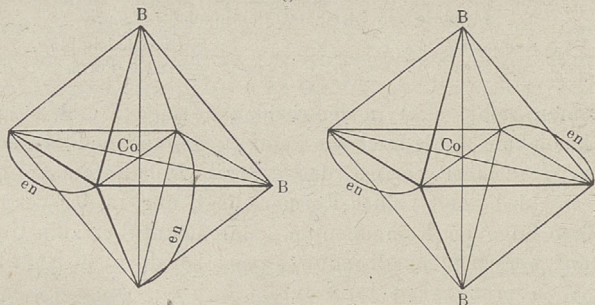


Isomerie von Triacidotriamminkobaltsalzen.

und sich nur dadurch voneinander unterscheiden, daß die eine Form die Ebene des polarisierten Lichtes nach links, die andere in gleichem Maße nach rechts dreht.

Auch bei den anorganischen Komplexen vom sechszähligen Typus kennt man solche optische Isomerien. Sie treten auf, wenn sich am

Fig. 114.



Isomerie bei Diacido-bis-äthylendiaminkobaltsalzen.  
 cis, Kantenstellung.                      trans, Diagonalstellung.

Aufbau des Komplexes koordinativ zweiwertige Gruppen beteiligen, d. h. solche, die an zwei Stellen ihres Moleküls mit dem Zentralatom verbunden sind und mithin zwei Koordinationsstellen ausfüllen. Dies vermag z. B. das Äthylendiamin,  $H_2N \cdot C_2H_4 \cdot NH_2$ , sowie die Oxalsäure,  $HO_2C \cdot CO_2H$ .

Bezeichnet man das Äthylendiamin mit en, so können Verbindungen mit dem Komplex  $[CoB_2en_2]$  zunächst in zwei geometrisch isomeren Formen auftreten, wie die Zeichnungen (Fig. 114) erkennen lassen.

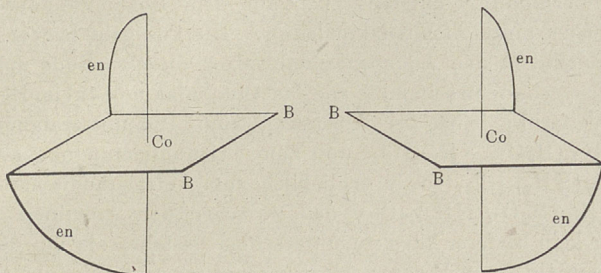


Die Kantenform selbst kann wieder in zwei verschiedenen Formen auftreten, die zwar symmetrisch, aber nicht kongruent zueinander sind.

Die beiden Figuren können nicht miteinander zur Deckung gebracht werden, obwohl sie in allen Einzelheiten übereinstimmen. Die eine ist vielmehr das Spiegelbild der anderen<sup>1)</sup>. Solche Verbindungen nennt man deshalb Spiegelbildisomere. Bei der Diagonalstellung ist dagegen nur eine Form möglich. Im ganzen sind also von einer Verbindung  $[B_2Me(en)_2]$  drei verschiedene Formen zu erwarten.

Ihre Darstellung ist in der Tat gelungen. Die beiden Spiegelbilder der Kantenform müssen natürlich in ihren Eigenschaften vollkommen übereinstimmen, da sie ja chemisch und stereometrisch vollkommen gleichartig gebaute Gebilde sind. Einzig und allein unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen polarisiertes Licht. Das eine Spiegelbild

Fig. 115.



Spiegelbildisomerie bei Diacido-bis-äthylendiaminkobaltsalzen.

dreht in Lösung die Polarisationsebene eines Lichtstrahles um einen gewissen Winkel nach rechts, das andere um den gleichen Winkel nach links. Man nennt solche Verbindungen optisch aktiv.

Die Verbindung der Diagonalform unterscheidet sich dagegen von diesen beiden in genau gleicher Weise, wie zwei gewöhnliche geometrische Isomere, z. B. durch die Farbe.

Bei der Darstellung der Verbindungen der Kantenform entstehen stets beide Spiegelbilder gleichzeitig in gleicher Menge. Ihre Trennung gelingt nur unter Zuhilfenahme optisch aktiver organischer Verbindungen, worauf hier nicht eingegangen werden kann.

Die tatsächlich beobachteten Erscheinungen der geometrischen und optischen Isomerie stimmen so gut mit den unter Voraussetzung oktaedrischer Anordnung der Bestandteile zu erwartenden überein, daß die Zweckmäßigkeit des Oktaederschemas nicht mehr bezweifelt werden kann.

Da auch vom Chrom, vom Eisen und vom Rhodium entsprechende optische Isomerien bekannt geworden sind, ist die Vorstellung von der oktaedrischen Anordnung der sechszähligen Komplexe wohl allgemein gültig.

<sup>1)</sup> Zur Veranschaulichung sei an den Vergleich mit dem rechten und linken Handschuh erinnert.



**4. Übereinstimmung der Struktur von Amminen, Hydraten und komplexen Säuren.** Die Analogie zwischen Amminen und Hydraten ist insbesondere bei den Verbindungen mit dreiwertigem Chrom und dreiwertigem Kobalt nachgewiesen worden. Dem graublauen Hexamminchromichlorid,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ , entspricht das gleichfalls graublaue Hydrat, Hexaaquochromichlorid,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ . Bei verminderter Zahl der Wassermoleküle im Komplex treten in diesen genau wie bei den Amminen Chloratome ein, wodurch die beiden grünen Salze  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zustande kommen.

In dem Hexamminkobaltichlorid,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ , läßt sich ein Ammoniakmolekül durch ein Wassermolekül ersetzen, wodurch das Aquopentamminkobaltichlorid,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ , entsteht. Entfernt man das Wassermolekül, so tritt dafür eines der drei Chloratome in den Komplex ein unter Bildung von Chloropentamminkobaltichlorid,  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ . Dieselbe Verbindung entsteht auch aus dem Hexamminkobaltichlorid durch Verlust eines Ammoniakmoleküls. Hieraus geht hervor, daß das Wassermolekül in den Aquopentamminsalzen dieselbe Rolle spielt, also auch ebenso gebunden sein muß, wie das Ammoniakmolekül im Hexamminsalz. Weiterhin lehrt der Übergang zum Diaquotetramminkobaltichlorid,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$ , und zum Triaquotetramminkobaltichlorid,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3$ , sowie schließlich zum Tetraaquodiamminkobaltichlorid,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ , daß zwischen den Amminen und den Hydraten kein tieferer Strukturunterschied besteht, als ihn der Ersatz von Ammoniak gegen Wasser selbst bedingt (s. auch bei Kobaltamminen unter Kobalt).

Die Einreihung der **Hydrate** oder **Kristallwasserverbindungen** in das System der Komplexe bietet allerdings mancherlei Schwierigkeiten. Zunächst sind viele Hydrate so unbeständig, daß die Bindungsweise der Wassermoleküle nicht mit Sicherheit ermittelt werden kann. Auch läßt sich nicht, wie bei den Amminen und komplexen Säuren, durch Überführungszahlen oder Leitfähigkeitsbestimmungen feststellen, wieviel Wassermoleküle in Lösung mit dem Zentralatom vereinigt bleiben, da wir ja stets auf das Wasser selbst als Lösungsmittel angewiesen sind, und dieses demgemäß stets in großem Überschuß zugegen ist. Zudem kristallisieren manche sehr charakteristische Hydrate, wie die Vitriole, z. B. Eisenvitriol,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Kobaltvitriol,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , oder Kupfervitriol,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , mit einer Anzahl von Wassermolekülen, die von der Koordinationszahl 6 oder 4 abweicht. Hier hat man anzunehmen, daß die Wassermoleküle teilweise verschieden gebunden sind, da nicht nur das Metallatom, sondern auch der Schwefelsäurerest sich hydratisieren kann. Es ist ja bekannt, daß die Schwefelsäure sich mit einem Molekül Wasser zu dem beständigen Hydrat  $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  vereinigt und daß die erwähnten Vitriole ein Molekül Wasser auch bei höheren Temperaturen hartnäckig zurückhalten. Sondert man dieses Molekül vom Komplex ab, so folgen die Formeln  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit den auch sonst bestätigten Koordinationszahlen 6 und 4.



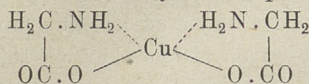
Damit stimmt überein die Zusammensetzung der betreffenden Alkalidoppelsulfate, wie  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  oder  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_4\text{K}_2$ , und bei dem Kupfervitriol erhält sich die Sonderstellung des einen Wassermoleküls auch beim Übergang in das Ammin  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Um die anscheinend abnorm große Anzahl von Wassermolekülen in den Alaunen  $\text{Me}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Me} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  zu erklären, muß man sich daran erinnern, daß das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mindestens teilweise aus Doppelmolekülen,  $(\text{H}_2\text{O})_2$ , besteht (s. bei Wasser). Dann fügt sich die Formel der Alaune,  $[\text{Me}(\text{H}_4\text{O}_2)_6](\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Me}$ , ungezwungen in die Koordinationszahl 6 mit oktaedrischer Anordnung.

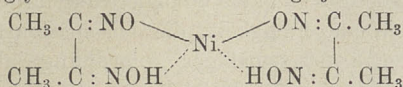
Die Auffassung der Hydrate als Komplexverbindungen, und nicht wie früher als lockere Molekülanlagerungen, wird, abgesehen von Analogieschlüssen, gefordert von der an vielen Stellen dieses Buches nachgewiesenen Tatsache, daß erst durch die Verbindung der wasserfreien Salze mit dem Wasser die Farbe und Reaktionsfähigkeit herbeigeführt wird. Die oftmals sehr bedeutende Hydratisierungswärme der Salze zwingt ohnedies zu dem Schluß, daß die Vereinigung mit dem Wasser eine weitgehende chemische Veränderung der ursprünglichen anhydrischen Bindungsweise bedeutet.

Auch die **komplexen Säuren** sind durch so zahlreiche Übergänge mit den Hydraten und Amminen verbunden, daß wir für sie den gleichen Aufbau annehmen müssen. Erinnt man sich an das weiter oben über die Sauerstoffsäuren vom Schwefel und Phosphor Mitgeteilte und an die im Anschluß an die Molybdänsäure besprochenen komplexen Sauerstoffsäuren, so erkennt man, daß die hier gebrachte Theorie für die anorganische Chemie allgemeine Bedeutung hat.

Sie erklärt auch, wie P. Pfeiffer ausführte, die auffallende Farbe und Beständigkeit vieler für die analytische Chemie und für die Beizenfärberei wichtiger Verbindungen schwacher anorganischer Basen mit gleichfalls schwachen organischen Säuren. Diese Verbindungen, wie z. B. das Dimethylglyoximnickel, das Dicyandiamidinnickel, das  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphthholkobalt, die Acetylacetone von Beryllium und den seltenen Erden, das Glykokoll- und das Leucinkupfersalz, sowie die Farblacke von Tonerde, Chromoxyd, Zinnsäure mit Phenolfarbstoffen, darunter insbesondere der rote Tonerde-Alizarinlack, verdanken ihre Beständigkeit und zum Teil auch ihre auffallende Farbe sowie ihre Unlöslichkeit im Wasser der Bildung von Komplexen, in denen die an sich nur sehr schwache Salzbindung verstärkt wird durch die bindende Wirkung der Nebenvalenzen, wie dies hier am Glykokollkupfer von H. Ley:



und am Dimethylglyoximnickel von Tschugajew:



gezeigt sein mag.



Der Schöpfer und auch hinsichtlich der experimentellen Ausarbeitung dieser Theorie über die Struktur anorganischer Verbindungen erfolgreichste Forscher, Alfred Werner, hat selbst in seinem Werk: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, dieses Gebiet umfassend dargestellt, so daß bezüglich eingehenderer Studien hierauf verwiesen werden darf.

Überblickt man die Reihe der zur Bildung von beständigen Komplexen fähigen Metalle, so findet man, daß die schwach elektropositiven Elemente mit kleinem Atomvolumen, insbesondere die Schwermetalle Chrom, Molybdän, Wolfram, Eisen, Kobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin, den stark elektropositiven Alkali- und Erdalkalimetallen weit überlegen sind.

Wie am Schlusse der einleitenden Betrachtung über den metallischen Zustand abgeleitet worden ist, hängt dies mit der Elektroaffinität der Elemente zusammen. Bei stark elektroaffinen Atomen, wie denen der Alkali- und der Erdalkalimetalle, werden die Kräfte der elektrischen Quanten an und in dem Atom größtenteils abgesättigt, während die relativ kleinen Atome der obengenannten Schwermetalle die zudem (im Zusammenhang mit der höheren Wertigkeit) größere Anzahl elektrischer Ladungen nur unvollkommen binden, so daß deren Wirkung überwiegend in die Umgebung übergreift und dort andere Atome, Reste oder Gruppen zu Komplexen anhäuft, deren Festigkeit von der Zahl der hierfür verfügbaren Kraftlinien abhängt, während die Gliederzahl des Komplexes durch räumliche Verhältnisse auf 4, 6 oder seltener auf 8 beschränkt wird.

---

### III. Die Molekularstruktur der Kristalle.

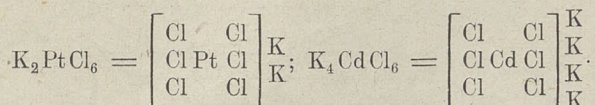
---

Die chemischen Formeln geben bekanntlich Aufschluß über die prozentuale Zusammensetzung der Verbindungen und über die Anordnung der Atome innerhalb der Moleküle. Über die Lage der Moleküle zueinander und ihre gegenseitige Beeinflussung sagen sie nichts aus. Für gasförmige, flüssige und gelöste Substanzen hat man schon seit langer Zeit in der Molekulargewichtsbestimmung ein Mittel, um festzustellen, ob die Moleküle einzeln für sich, ohne gegenseitige Abhängigkeit vorhanden, oder ob sie zu Molekülgruppen vereinigt sind.

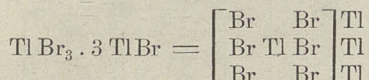
Die festen Körper waren bis vor kurzem solchen Untersuchungen nicht zugänglich, und doch hat die gegenseitige Beeinflussung der Moleküle gerade bei diesen ganz besondere Bedeutung, weil das Auftreten in Kristallen, eine Fähigkeit, die den meisten festen Substanzen zukommt, eine Folge gesetzmäßiger Anordnung, also gesetzmäßiger gegenseitiger Beeinflussung der Moleküle ist.



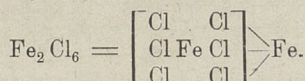
In neuerer Zeit ist es auf zwei ganz verschiedenen, aber zu gleichem Endergebnis führenden Wegen gelungen, über die Anordnung der Moleküle in kristallisierten Körpern Aufschluß zu erhalten. Der erste, rein chemische, von P. Pfeiffer eingeschlagene Weg geht von der Konstitution der gesättigten Verbindungen höherer Ordnung aus. Diese sind, wie in dem vorausgehenden Abschnitt: Neuere anorganische Strukturlehre, ausführlich erörtert wurde, überwiegend in der Weise zusammengesetzt, daß innerhalb eines Komplexes um ein Zentralatom sechs andere Atome räumlich symmetrisch angeordnet sind, ersteres in der Mitte, letztere in den Ecken eines Oktaeders. Einen allgemeinen Typus stellen dementsprechend, vereinfacht in ebener Anordnung geschrieben, die folgenden Halogenosalze dar:



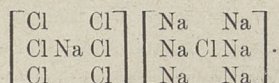
Vollkommen gleichartig gebaut sind eine große Anzahl komplexer Halogenide, z. B.



und das bei niederer Temperatur bimolekulare Ferrichlorid:



Überträgt man diese Anschauungsweise nun auch auf die einfachen Halogenide, die in festem Zustande aus dicht aneinander-gelagerten Molekülen bestehen, so kommt man beispielsweise für das Kochsalz, NaCl, zu der Formel:



Es ist dabei jedes Natriumatom von sechs Chloratomen und ebenso jedes Chloratom von sechs Natriumatomen umgeben, wie dies besonders schön zum Ausdruck kommt, wenn wir zu der räumlichen Ausgestaltung der Formel übergehen. Wir denken uns die Kanten eines Würfels in eine bestimmte Anzahl, z. B. drei gleiche Teile geteilt und durch alle Teilpunkte sämtliche den Würfelkanten parallelen Verbindungslinien gezogen (Fig. 116). Die so entstandenen Schnittpunkte denken wir uns abwechselnd mit Natrium-(schwarz) und Chloratomen (weiß) besetzt. Es ist dann ohne weiteres ersichtlich, daß jedes Natriumatom vollkommen symmetrisch von sechs Chloratomen und jedes Chloratom vollkommen symmetrisch von sechs Natriumatomen umgeben ist. Jedes Atom der einen Gattung kann als im Mittelpunkte eines Oktaeders stehend angenommen werden, während die sechs Atome der anderen



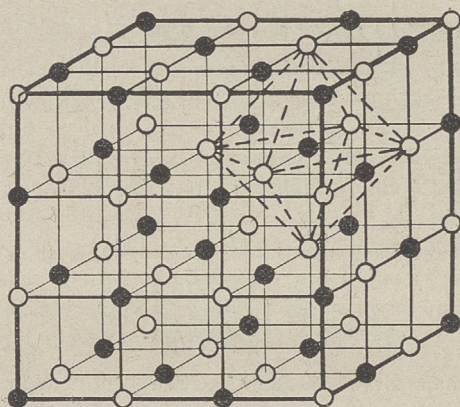
Gattung in den Ecken dieses Oktaeders angeordnet sind, wie dies an einer Stelle durch die punktierten Linien angedeutet ist.

Die Lage der Atome entspricht also genau den von der Theorie für die Struktur der Verbindungen höherer Ordnung geforderten, und als Ergebnis dieser Lage erhalten wir einen Würfel, die Kristallform des Kochsalzes.

Der zweite, von Laue betretene, rein physikalische Weg geht von folgender Überlegung aus:

Es ist aus der Optik bekannt, daß ein Liniengitter, mit einer ebenen Welle einfarbigen Lichtes aus einer punktförmigen Lichtquelle bestrahlt, eine Anzahl punktförmiger Gitterspektren liefert <sup>1)</sup> unter der

Fig. 116.



Struktur eines Kochsalzkristalles.

Voraussetzung, daß die Wellenlänge des Lichtes von derselben Größenordnung ist wie die Abstände benachbarter Teile des Gitters.

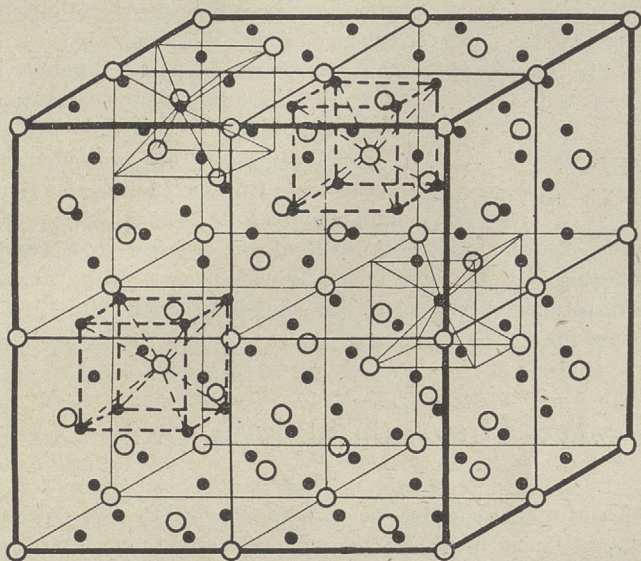
In genau gleicher Weise erzeugen auch Punktgitter und die allerdings optisch bisher nicht benutzten Raumgitter unter den angeführten Bedingungen Gitterspektren. Nun besteht aber ein Kristall aus einer Anzahl regelmäßig im Raum angeordneter punktförmiger Teilchen (Atomen oder Molekülen), er stellt also ein Raumgitter dar. Wenn man demnach einen Kristall mit einer Lichtart bestrahlt, deren Wellenlänge von gleicher Größenordnung ist, wie die Gitterkonstante, d. h. die Abstände der Atome bzw. Moleküle des Kristalls, so müssen sich hinter dem Kristall Gitterspektren zeigen. In der älteren Kristalloptik beobachtete man aber keine derartige Erscheinung, weil die Wellenlängen des sichtbaren Lichtes viel größer sind als bei den Raumgittern der Kristalle die Gitterkonstanten. Dagegen besitzen wir in den Röntgen-

<sup>1)</sup> Vgl. die Lehrbücher der Physik.



strahlen eine sehr kurzwellige Lichtart, deren Wellenlänge von gleicher Größenordnung wie die Abstände der Moleküle in Kristallen ist, nämlich  $4 \text{ bis } 7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ . Läßt man also einen Röntgenstrahl auf einen Kristall fallen, so erhält man auf einer dahinter aufgestellten photographischen Platte unmittelbar Gitterspektren. Aus der Anordnung dieser Spektren ist es möglich, in fast allen Fällen eindeutige Schlüsse über die Anordnung der Moleküle zu ziehen, ja sogar ihre Abstände zu berechnen. Es läßt sich also der molekulare Bau der Kristalle mit Sicherheit klarstellen.

Fig. 117.



Struktur eines Flußpatkristalles.

Die experimentellen Ergebnisse der Kristalluntersuchungen mit Röntgenstrahlen führen zu den gleichen Vorstellungen über die räumliche Anordnung der Atome und Moleküle, wie sie oben aus der Theorie der Struktur von Verbindungen höherer Ordnung abgeleitet sind. Es zeigt sich, daß im Kochsalz jedes Natriumatom von sechs Chloratomen räumlich symmetrisch umgeben ist, und jedes Chloratom von sechs Natriumatomen.

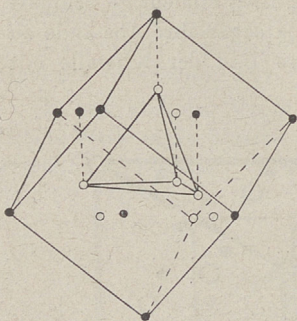
Im Flußspat ( $\text{CaF}_2$ ) (Fig. 117) dagegen ist jedes Calciumatom (weiß) räumlich symmetrisch von acht Fluoridatomen (schwarz) umgeben, befindet sich also im Mittelpunkte eines Würfels, dessen Ecken von Fluoridatomen besetzt sind. Genau die gleiche Konstitution müssen wir aus rein chemischen Gründen zahlreichen Fluoriden der Formel  $\text{MeF}_2$  zuschreiben. Jedes Fluoridatom dagegen befindet sich im Mittelpunkt eines Würfels, dessen Ecken abwechselnd unbesetzt und mit Calciumatomen besetzt sind. Um ein Fluoridatom sind also nur vier Calcium-



atome angeordnet, worin man eine Folge der Zweiwertigkeit des Calciums erblicken kann.

Zu gleichfalls übereinstimmenden Ergebnissen führen beide Betrachtungsarten für die Struktur des kristallisierten Kohlenstoffs, des

Fig. 118.



Kristallstruktur des Diamanten.

Diamanten. Abweichend von den meisten Elementen ordnet der Kohlenstoff nicht sechs, sondern nur vier Bestandteile, und zwar tetraedrisch, um sich herum an. Für die Kristallstruktur des Diamanten ergibt sich, da in diesem Falle Zentralatom und koordinierte Atome gleich sind, nebenstehendes Bild (Fig. 118).

Genau zum gleichen Ergebnis führte die Untersuchung des Diamanten mit Röntgenstrahlen.

Es ist nach den vorbeschriebenen Methoden nicht nur gelungen, die Molekularstruktur der kristallisierten Körper aufzuklären, sondern unsere Ansichten von Molekül und Atom sind durch die Möglichkeit, die kleinsten Teilchen der Kristalle abzubilden und ihre Abstände direkt zu messen, ihres hypothetischen Charakters entkleidet worden.

## IV. Die radioaktiven Stoffe.

Während die Atome der bisher besprochenen Elemente für unsere Begriffe unbegrenzt beständig, unerschaffbar und unzerstörbar sind, hat man im Laufe der letzten 20 Jahre eine größere Anzahl von Stoffen aufgefunden, deren Atome einem fortwährenden Selbstzerfall unterliegen, wobei kräftige strahlungsartige Wirkungen nach außen entfaltet werden.

Den Anstoß zur Entdeckung dieser radioaktiven, d. h. durch Strahlung wirkenden Materien gab die Beobachtung, daß die Röntgenstrahlen von dem grünen Phosphoreszenzpunkt des Glases der Entladungsröhre ausgehen. H. Becquerel fiel nun auf den Gedanken, daß phosphoreszierende oder fluoreszierende Stoffe wohl auch ohne elektrischen Antrieb Röntgenstrahlen aussenden könnten, und fand schon 1896, daß die Uransalze in der Tat durch lichtdichtes Papier hindurch auf die photographische Platte wirken und auch ein Elektroskop auf mäßige Entfernung hin entladen. Bald ergab sich, daß hierzu nicht nur die fluoreszierenden Uranylsalze und Urangläser, sondern alle Uranverbindungen, wie auch dieses Metall selbst, befähigt sind, daß demnach diese „Radioaktivität“ den Uranatomen zukommt. Ähnliche Beobachtungen machte bald darauf G. C. Schmidt mit den



Thoriumpräparaten. Etwa 10 Jahre später fand man auch, daß Kalium und Rubidium, allerdings nur schwache, radioaktive Wirkungen äußern, und zwar gleichfalls in allen Verbindungsformen (s. bei Kalium).

Als nun Marya Curie das Haupturanmineral, nämlich die Pechblende selbst, prüfte, fand sie, daß diese drei- bis viermal wirksamer ist als das metallische Uran, und sie zog hieraus sofort den Schluß, daß die Pechblende Stoffe enthalten müsse, die bedeutend stärker radioaktiv sind als das Uran selbst. Die chemische Untersuchung des Minerals führte dann 1898 zur Entdeckung des Poloniums, das dem Wismut gleicht, und des Radiums, das sich an das Baryum anschließt. Beide übertrafen schon in verdünnter Form das Uran bei elektroskopischer Messung um das mehr als Tausendfache an Wirksamkeit, und durch Umkristallisieren des Radium-Baryumchlorids aus salzsaurer Lösung gelang schließlich die Abtrennung eines neuen Elementes Radium.

Das Radium, Ra, Atomgewicht 226,0, gleicht chemisch dem Baryum und ist als dessen höheres Homologes anzusehen. Das Sulfat  $\text{RaSO}_4$  ist, wie das Baryumsulfat, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, das Carbonat  $\text{RaCO}_3$  löst sich nicht in Wasser, aber in Säuren auf. Das Chlorid und Bromid gleichen den entsprechenden Baryumsalzen, doch sind letztere in Wasser etwas leichter löslich. Sehr charakteristisch ist die carminrote Färbung einer Bunsenflamme durch Radiumsalze, wogegen Baryumverbindungen bekanntlich gelbgrün färben.

Das metallische Radium wurde von M. Curie und A. Debierne durch Elektrolyse mit Quecksilberkathode als Amalgam erhalten, das in Wasserstoffatmosphäre bei 400 bis 700° vom Quecksilber befreit wurde. Es ähnelt dem Baryum, schmilzt bei etwa 700°, ist viel flüchtiger als Baryum und an der Luft außerordentlich unbeständig.

Der Prozentgehalt an Radium ist auch in dem radiumreichsten Mineral, nämlich der Pechblende, sehr gering und beträgt etwa 1 g Ra auf rund 7000 kg Erz. Für die praktische Gewinnung hat man mit 10 bis 20 Proz. Verlust zu rechnen, da Radium bei den erforderlichen großen Verdünnungen teilweise in die Abfallprodukte übergeht. Der Preis von Radium ist demgemäß außerordentlich hoch und beträgt bei hochprozentigem Radium-Baryumbromid 300 bis 400  $\mathcal{M}$  für 1 mg Ra. Da aber reines Radium etwa millionenmal stärker wirksam ist als Uran, so kann man mit 1 mg von hochprozentigem Baryum-Radiumsalz die charakteristischen Erscheinungen der Radioaktivität genügend deutlich vorführen.

Diese sind folgende:

1. Ein Schirm von Sidotscher Blende (s. bei Schwefelzink) oder von Baryumplatincyänur leuchtet bei Annäherung des Präparates auf einige Millimeter Entfernung mit grünlichgelbem Licht. Unter dem Mikroskop gewahrt man, daß dieses Leuchten nicht gleichmäßig anhält, sondern von dem rasch aufeinanderfolgenden Aufblitzen der einzelnen Kriställchen des bestrahlten Objektes herrührt. Schon unter einer kleinen Lupe kann man dieses Scintillieren oder Funkenwerfen deutlich beobachten (Spinthariskop). Auch



einige Mineralien, die unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen charakteristisch aufleuchten, wie Willemit, Kunzit, Kalkspat, Flußspat, Diamant, werden durch Radiumstrahlen in ähnlicher Weise erregt. Läßt man Kristalle von Flußspat oder Kalkspat einige Tage lang in nächster Nähe von einem Radiumpräparat liegen, so leuchten sie danach im Dunkeln fort, besonders wenn man sie auf etwa  $100^0$  erwärmt. Dabei treten öfters auf chemischer Umlagerung beruhende Veränderungen in dem bestrahlten Objekt auf. Manganhaltige Gläser färben sich allmählich violett, Diamanten werden verschiedenartig gefärbt, bisweilen auch entfärbt, je nach der noch unbekannten Natur ihrer färbenden Beimengungen. Auch das Radiumbromid selbst färbt sich unter seinen aus dem Inneren hervordringenden Strahlen bräunlich und sendet dabei ein allerdings nur schwaches Licht aus.

Die Luft wird durch Radiumstrahlen teilweise in Ozon übergeführt, Wasser in Knallgas gespalten, weshalb wasserhaltige Radiumpräparate nicht in Glasröhren eingeschmolzen werden dürfen. Man bringt sie meistens in einer kleinen Metallkapsel mit einem Fensterchen aus einer dünnen Glimmerplatte unter.

Organische Stoffe, wie Papier, werden von den Radiumstrahlen allmählich zerstört, die Nervenendigungen der Haut werden entzündlich gereizt, Pflanzenkeime getötet, grüne Blätter zum Absterben gebracht.

Besonders die Auflösung der Krebszellen durch eingesenkte radiumenthaltende Röhrrchen hat in der Medizin große Erwartungen hinsichtlich der Bekämpfung von Krebswucherungen erweckt, doch sind leider die Erfolge gegen diese furchtbare Krankheit bis jetzt noch gering geblieben.

Auf die Gegenwart eines Radiumderivates, nämlich auf die Radiumemanation, in Mineralquellen, wie dem Gasteiner Wasser oder in dem Fango-schlamm, führt man teilweise die sonst rätselhafte, längst anerkannte Heilwirkung bei nervösen, rheumatischen und gichtischen Erkrankungen zurück.

Weitaus am empfindlichsten unter allen Stoffen ist die Silbersalzgelatineschicht der photographischen Platte gegen diese Art von Strahlen. Durch lichtdichtes Papier hindurch erzeugt ein starkes Radiumpräparat in einigen Millimetern Entfernung nach wenigen Sekunden schon einen entwickelbaren Belichtungseffekt, und auch äußerst verdünnte Präparate lassen bei längerer Expositionsdauer auf diese Weise ihren Radiumgehalt noch erkennen.

2. Zur Messung der Strahlungsintensität eignet sich am besten die Wirkung auf ein geladenes Elektroskop. Durch die Radiumstrahlen wird die umgebende Luft oder die Luft des betreffenden Behälters wie auch alle anderen Gase ionisiert, d. h. in negative Elektronen und positive Molekülreste gespalten, die den Ausgleich der Ladung mit der Umgebung vermitteln und dadurch die Lamellen des Elektroskops zum Zusammenfallen bringen. Die hieraus ablesbare Abnahme der Spannung in der Zeiteinheit bei gegebener Menge der Substanz und bekannter Entfernung vom Kopfe des Elektroskops dient als Maß der Radioaktivität. In betreff der Einzelheiten dieser physikalischen Methode und für ein genaueres Studium des ganzen höchst merkwürdigen Gebietes sei auf das ausgezeichnete Werk von Stefan Meyer und Egon v. Schweidler, Verlag Teubner, 1916, hingewiesen.

Daß die Luft in der Nähe eines Radiumpräparates für die Elektrizität leitend wird, zeigt man am besten in folgender Weise: Man verbindet zwei Messingkugeln von etwa 1 cm Durchmesser mit den Enden eines größeren Induktionsapparates bei nebengeschalteter Leidener Flasche und stellt diese Kugeln in einem dünnen, 3 bis 4 cm weiten Glasrohr einander senkrecht gegenüber. Dann entfernt man die Kugeln so weit voneinander, daß die Funkenentladungen eben nicht mehr übergehen können. Nähert man dem Glasrohr von außen das Radiumpräparat, so springen alsbald einzelne Funken zwischen den Kugeln über, und zwar in um so schnellerer Folge, je stärker das Präparat ist und je näher man es an die Zwischenstrecke bringt. Ent-



fernt man danach das Präparat, so hören die Entladungen nicht sofort auf, weil die ionisierte Luft noch einige Augenblicke braucht, um in den nicht leitenden Zustand zurückzukehren.

3. Die Radiumstrahlen sind bei älteren Radiumpräparaten nicht einfacher Natur, sondern auf drei wesentlich verschiedene Arten zurückzuführen, die man als  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen unterscheidet.

Die  $\alpha$ -Strahlen bestehen aus zweifach positiv geladenen Heliumatomen, die mit einer Geschwindigkeit von  $1,5 \cdot 10^9$  cm/sec, also von 15 000 km in einer Sekunde weggeschleudert werden. Als materielle Teilchen werden diese Heliumgeschosse von materiellen Hindernissen aufgehalten, und ihre Bewegungsenergie setzt sich in Wärme, Licht oder in die potentielle Energie der ionisierten, gespaltenen Luftmoleküle um. Schon durch eine 3,3 cm dicke Luftschicht von 15° und 760 mm Druck werden die  $\alpha$ -Strahlen fast ganz absorbiert, desgleichen durch eine dünne Glas- oder Metallplatte von etwa 0,1 mm Stärke.

Da nun die Energie der Gesamtstrahlung eines älteren Radiumpräparates zu 94 Proz. von den  $\alpha$ -Strahlen herrührt, wird die außerordentlich starke Abnahme der Wirkung mit zunehmender Entfernung in Luft oder bei Zwischenschaltung von Glas, Metall, auch dichtem Papier verständlich. Daß Radiumpräparate Helium entwickeln, ist am Auftreten des Heliumspektrums in geschlossenen, radiumenthaltenden Röhren bestimmt nachgewiesen worden (Ramsay).

Die  $\beta$ -Strahlen repräsentieren nur etwa 2 Proz. der gesamten Strahlungsenergie; sie bestehen aus fortgeschleuderten negativen Elektronen, die sich von den Kathodenstrahlen nur durch größere Anfangsgeschwindigkeiten ( $1,6$  bis  $1,95 \cdot 10^{10}$  cm/sec =  $0,5$  bis  $0,65$  der Lichtgeschwindigkeit) unterscheiden. Sie dringen durch Luft und andere materielle Hindernisse viel weiter hindurch als die  $\alpha$ -Strahlen und erzeugen im wesentlichen die tieferen Wirkungen der oben beschriebenen Erscheinungen.

Die  $\gamma$ -Strahlen sind Röntgenstrahlen mit der Wellenlänge von ungefähr  $10^{-9}$  cm, die von den  $\beta$ -Strahlen an dem Radium selbst hervorgerufen werden. Sie dringen durch die Luft, auch durch mäßig dicke Metallschirme hindurch und erzeugen ähnliche Radiogramme wie eine kleine Röntgenröhre. Ihre Energie beträgt 4 Proz. der gesamten Strahlungsenergie.

Um letztere messen zu können, schließt man eine bestimmte Menge Radiumsalz in ein Bleigefäß ein, so daß die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen sowie ein möglichst großer Teil der  $\gamma$ -Strahlen von dem Metall absorbiert und in Wärme verwandelt werden.

So ergab sich, daß 1 g Radium samt seinen Zerfallsprodukten in einer Stunde 132,26 g/cal entwickelt; rechnet man den durch die Bleiwand hindurchgegangenen Teil der  $\gamma$ -Strahlen noch hinzu, so steigt die Gesamtenergie auf den Wert von 138 g/cal.

Die Energieentwicklung wird durch keine bekannten äußeren Faktoren irgendwie beeinflusst, auch Temperaturunterschiede von 1000°



machen sich nicht bemerklich. Sie stammt aus Vorgängen, die sich nicht an oder in den Molekülen, sondern innerhalb der Atome selbst vollziehen.

Eine Vorstellung von der Gewalt dieser Atomveränderung kann man sich bilden, wenn man die von 1 g Radium in einem Jahre entwickelte Energie = 1209 Cal. mit dem Arbeitsäquivalent der Wärmeinheit = 427 m/kg multipliziert. Dagegen beträgt die bei der Detonation von 1 g Nitroglycerin entfaltete Energie nur 1,45 Cal., die allerdings in weniger als  $\frac{1}{10000}$  Sekunden frei werden.

Wie die intermittierende Aussendung von  $\alpha$ -Strahlen beweist, befindet sich stets nur ein kleiner Teil der Atome einer gegebenen Menge Radium auf dem Höhepunkt der Veränderung, und es erscheint durchaus rätselhaft, warum nicht ähnlich wie bei einem Sprengstoff die ungeheure aufgehäufte Energiemenge sich mit einem Male entladet.

Dieses Verhalten erinnert an die Ausgabe der Energie leuchtender Weltkörper, wie z. B. der Sonne, deren Strahlungsstärke innerhalb 10000 bis 20000 Jahren nachweislich unverändert geblieben und so gewaltig ist, daß die Sonne nach etwa 500 Jahren erkaltet sein müßte, wenn ihr Energieverbrauch aus molekularchemischen Reaktionen gedeckt werden sollte. Nach allem, was wir bis jetzt wissen, ist die Energiequelle der selbstleuchtenden Gestirne von derselben Art wie die der Radiumstrahlung und liegt in den Tiefen der Atomwandlungen vorerst noch ihren Einzelheiten nach verborgen. Dasselbe dürfte auch für die Wärme im Innern der Erde gelten.

**Zerfall der Radiumatome.** Da 1 g Radium in einer Sekunde  $3,4 \cdot 10^{10}$  Heliumatome ausstößt, mithin ebenso viele Radiumatome in der Sekunde zerfallen, so entsendet es in einem Jahre  $10,73 \cdot 10^{17}$  Heliumatome, und es zerfallen in einem Jahre  $10,73 \cdot 10^{17}$  Radiumatome. 1 g Radium enthält nun  $2,7 \cdot 10^{21}$  Atome, woraus folgt, daß dieser Bestand in einem Jahre im Verhältnis  $10,73 \cdot 10^{17} : 2,7 \cdot 10^{21} = 4 \cdot 10^{-4}$  vermindert wird.

Weil dieser Zerfall radioaktiver Atome für deren Charakteristik höchst wichtig ist, muß hier das Zerfallsgesetz kurz entwickelt werden. Dieses beruht, wie die meisten Formulierungen der Naturvorgänge, auf der selbstverständlichen Voraussetzung, daß die Änderung  $dA$  im Bestand  $A$  eines Stoffes während der Zeit  $dt$  um so größer ist, je größer der Bestand selbst ist, was zur Differentialgleichung führt  $-\frac{dA}{dt} = k \cdot A$ ,

wo  $k$  die für die Änderung charakteristische Konstante ist.

Bezeichnen wir in unserem Fall mit  $N_t$  die Anzahl der zur Zeit  $t$  noch vorhandenen unveränderten Atome und mit  $\lambda$  (der Zerfallskonstanten) den Bruchteil der in der Zeiteinheit zerfallenden Atome, so folgt  $-\frac{dN_t}{dt} = \lambda N_t$ ; integriert man diese Gleichung, so kommt  $N_t = N_0 e^{-\lambda t}$ , worin  $N_0$  die Zahl der zur Zeit  $t = 0$  vorhandenen Atome und  $e = 2,7183$  die Basis der natürlichen Logarithmen bedeutet.



Das Verhältnis von  $N_t:N_0$  ergibt sich entweder bei rasch zerfallenden Radioelementen direkt aus der beobachteten Abnahme der strahlenden Wirksamkeit am Elektroskop, oder sie läßt sich wie bei Radium aus der Zahl der in der Sekunde abgegebenen Heliumatome ableiten.

Statt der Zerfallskonstante  $\lambda$  kann man zur Charakterisierung eines Radioelementes auch andere, durch sie eindeutig bestimmte Größen anwenden: Setzt man  $\frac{1}{\lambda} = \tau$ , so ist  $\tau$  eine Größe von der Dimension einer Zeit, und zwar jener Zeit, in welcher die Zahl der vorhandenen Atome auf den Bruchteil  $\frac{1}{e} = 0,368$  des Anfangswertes fällt. Diese Konstante nennt man „mittlere Lebensdauer“ des betreffenden Radioelementes.

Zur unmittelbaren Veranschaulichung des zeitlichen Verlaufes des Zerfalls und zu Überschlagsrechnungen wird gewöhnlich statt der Zerfallskonstante  $\lambda$  oder der mittleren Lebensdauer  $\tau$  die sogenannte „Halbwertszeit“  $T$  oder „Halbierungszeit“, auch „Halbierungskonstante“ oder „Periode“, angegeben. Man versteht darunter jene Zeit, innerhalb welcher die Zahl der Atome auf die Hälfte des Anfangswertes herabsinkt. Sie ist gegeben durch die Gleichung  $\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda T}$  oder  $T = \frac{1}{\lambda} \log \text{naturalis } 2 = \tau \log \text{naturalis } 2$ .

So folgen für den Radiumzerfall  $\lambda = 1,26 \cdot 10^{-11} \text{ sec}^{-1}$ ,  $\tau = 2500$  Jahre und  $T = 1733$  Jahre.

Eine gegebene Menge Radium zerfällt demnach in rund 1750 Jahren um die Hälfte ihres anfänglichen Bestandes, und weil die Radiummineralien wie die Pechblende sicherlich viele Millionen Jahre alt sind, müssen sie entweder anfangs viel mehr Radium enthalten haben als jetzt, oder dieses ist in den Mineralien aus dem Uran entstanden. Daß letzteres wirklich der Fall ist, folgt aus dem konstanten Verhältnis, in dem Radium und Uran in den dichten, nicht der Auslaugung unterworfenen Mineralien sich finden. Dieses Verhältnis Ra:U beträgt  $3,2 \cdot 10^{-7}$ . Auch ist es gelungen, an ganz reinen Uransalzen die allmähliche Bildung von Radium durch Strahlungsmessungen nachzuweisen.

Dabei entsteht aber das Radium nicht unmittelbar aus dem Uran, sondern über eine Reihe von Zwischengliedern hinweg, die später im Zusammenhang aufgeführt werden sollen.

Da nun das Radium unter Abgabe von Heliumatomen ( $\alpha$ -Strahlen) und Elektronen ( $\beta$ -Strahlen) zerfällt, entsteht die Frage, was danach von den Radiumatomen noch übrig bleibt. Die Antwort lautet: ein gleichfalls radioaktiver Stoff, der aber chemisch als ein Edelgas aus der Reihe He, Ne, Ar, Kr, Xe sich von den sonstigen mineralischen Bestandteilen der Uranerze unterscheidet. Dieses Gas, das vom Radium ausgeht, nennt man Emanation (von emanare herausfließen, entstehen, entspringen). Als chemisches Element wird das Gas mit



Niton, Nt, bezeichnet. Das Niton wurde von Ramsay genauer untersucht, das Spektrum bestimmt und aus der Gasdichte das Atomgewicht = 222,4 ermittelt.

Der Siedepunkt liegt unter 760 mm Druck bei  $-65^{\circ}$ . Bei  $-71^{\circ}$  gefriert die Emanation. Flüssige Emanation ist an sich farblos, erregt aber das Glas zu lebhaft grüner Fluoreszenz. Feste Emanation wird rötlichorange. Die Dichte der flüssigen Emanation liegt bei 5 bis 5,7.

Um das Niton vom Radium zu trennen, erhitzt man das Radiumsalz im Vakuum, oder man löst dieses in Wasser und saugt die Emanation ab. Fällt man aus einer Lösung von Radiumbromid mittels Schwefelsäure das Radiumsulfat, so ist dieses zunächst frei von Emanation und demgemäß auch viel schwächer wirksam, erlangt aber bald seine ursprüngliche Strahlungsstärke wieder, indem die Emanation neu entwickelt wird.

Die Radiumemanation findet sich weitverbreitet in den tieferen Erdschichten und gelangt von da aus mit Quellwässern an die Oberfläche sowie bei niederem Barometerstand in die Luft, der sie einen schwankenden Grad von elektrischem Zerstreuungsvermögen verleiht.

Obwohl Niton sich mit keinem Stoff chemisch verbindet, löst es sich doch leicht in fast allen Flüssigkeiten und wird von Cocosnußkohle bei niedriger Temperatur quantitativ, bei  $+15^{\circ}$  nahezu vollständig adsorbiert.

Niton sendet sehr starke  $\alpha$ -Strahlen aus und leuchtet unter deren Einwirkung im Dunkeln deutlich sichtbar. Die Halbierungskonstante  $T$  wurde zu 3,85 Tagen ermittelt.

Schließt man das Niton in ein Glasrohr ein, das mit zwei Elektroden versehen ist, so zeigt es sich, daß nach einigen Wochen das ursprünglich vorhandene Eigenspektrum der Radiumemanation verschwunden und an dessen Stelle das Heliumspektrum getreten ist. Die hochaktive Emanation hat sich also in das inaktive Helium verwandelt, gleichzeitig sind aber die Glaswände des Rohres aktiv geworden, und der wegen seiner geringen Menge unsichtbare aktive Belag läßt sich chemisch und mechanisch entfernen. Diese neuen aktiven Produkte und deren weitere Abkömmlinge bezeichnet man mit Radium A, Radium B, Radium C bis Radium G. Sie sind zwar mit Ausnahme von RaF, dem Radiotellur von Marckwald, nicht in wägbarer Menge erhalten worden, doch kann man nach dem Satz von Fajans und Beer: „Ein Radioelement wird in um so höherem Maße von einem schwer löslichen Niederschlag mitgefällt, je weniger löslich seine Verbindung mit dem negativen Bestandteil des Niederschlags ist“, auf die chemischen Eigenschaften der Radioelemente Schlüsse ziehen. Z. B. fällt Radium B, desgleichen Radium D stets zusammen mit dem Blei aus, sowohl wenn man mit Schwefelwasserstoff als auch wenn man mit Schwefelsäure die Abscheidung vornimmt, Radium E folgt dem Wismut durch alle analytischen Reaktionen, Radium F dem Tellur usw.

Die Gefolgschaft, welche Radioelemente den nicht aktiven Dauerelementen leisten, kann man nach Hevesy und Paneth dazu benutzen, um inaktive



Elemente in sehr geringen Mengen noch quantitativ zu bestimmen. Gibt man z. B. zu Bleichromat eine durch elektroskopische Messung genau bestimmte Menge Radium D, so verteilt sich diese gleichmäßig in dem Bleisalz, das dadurch einen gewissen Grad von Aktivität erlangt (induzierte Aktivität). Sättigt man mit solchem Bleichromat reines Wasser und verdampft von der Lösung eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter, so kann man aus der Aktivität des Abdampfungsrückstandes bestimmen, wieviel von der anfänglichen Menge Radium D und damit auch wieviel Bleichromat in Lösung gegangen ist. Man erfährt so auf das genaueste die Löslichkeit von Bleichromat, die wegen ihres sehr geringen Betrages nicht direkt ermittelt werden kann.

Eine Übersicht über die vom Uran abstammenden Radioelemente gibt die folgende Zusammenstellung, in der die Halbierungszeit  $T$ , die Natur der Strahlung und die Gruppe des periodischen Systems, zu der das Element nach seinen Fällungsreaktionen gehört, angegeben ist.

Uran I . . . . .	6. Gruppe	$T = 5 \cdot 10^9$ Jahre	Strahlen $\alpha$
Uran $X_1$ . . . . .	4. "	23,5 Tage	" $\beta$
Uran $X_2$ . . . . .	5. "	66 Sekunden	" $\beta\gamma$
Uran II . . . . .	6. "	$2 \cdot 10^6$ Jahre	" $\alpha$
Uran Y . . . . .	4. "	25,5 Stunden	" $\beta$
Ionium . . . . .	4. "	gegen $10^5$ Jahre	" $\alpha$
Radium . . . . .	2. "	1750 "	" $\alpha\beta$
Radiumemanation . . . . .	0. "	3,85 Tage	" $\alpha$
Radium A . . . . .	6. "	3,05 Minuten	" $\alpha$
Radium B . . . . .	4. "	26,8 "	" $\beta\gamma$
Radium C . . . . .	5. "	19,6 "	" $\beta\gamma$
Radium C' . . . . .	6. "	10-7 Sekunden	" $\alpha$
Radium C'' . . . . .	3. "	1,38 Minuten	" $\beta$
Radium D . . . . .	4. "	16 Jahre	" $\beta\gamma$
Radium E . . . . .	5. "	4,85 Tage	" $\beta\gamma$
Radium F . . . . .	6. "	136 "	" $\alpha$
Radium G . . . . .	4. "	unveränderlich	" —

Man sieht hieraus, daß die Lebensdauer der Radioelemente äußerst verschieden ist, die Stabilität der Atome schwankt in den weitesten Grenzen.

Sehr auffallend ist die zuerst von Soddy aufgefundene und dann von Fajans besonders betonte Gesetzmäßigkeit, nach der die Stellung eines Radioelements im periodischen System sich verschiebt, je nachdem Heliumatome =  $\alpha$ -Strahlen oder negative Elektronen =  $\beta$ -Strahlen ausgestoßen werden.

Es zeigt sich, daß mit Verlust eines Heliumatoms das Element in der Gruppenstellung um zwei Plätze nach rückwärts verschoben wird, mit Verlust eines negativen Elektrons aber um einen Platz vorrückt. Wenn demnach im Laufe der Umwandlung zwei Elektronen und ein Heliumatom ausgetreten sind, so tritt das Produkt wieder an die Stelle des ursprünglichen Elements. Die chemisch analytischen Eigenschaften eines Radioelements und vielleicht auch unserer alten Dauerelemente hängen demnach ab von der Zahl der das Atom mitaufbauenden Heliumatome und der negativen Elektrizitätsquanten (s. das nächste Kapitel).



Unter den zahlreichen Gliedern vorstehender Tabelle bieten die folgenden besonderes Interesse.

Ionium folgt den chemischen Reaktionen des Thoriums so genau, daß es von diesem nicht getrennt werden kann, sondern aus den Uranerzen gleichzeitig mit dem Thorium abgeschieden wird. Das aus Uranmineralien isolierte Thorium ist deshalb ungefähr 100 000 mal aktiver als gewöhnliches Thorium, und sein Prozentgehalt an Ionium muß in Anbetracht der relativ langen Lebensdauer dieses Elements ein beträchtlicher sein. Daß aus Ionium Radium entsteht, wurde durch die Beobachtung der sich entwickelnden Radiumemanation nachgewiesen.

Das Radium D, von K. A. Hofmann und Strauß Radioblei genannt, folgt in seinen Reaktionen dem Blei vollständig und kann nicht von diesem getrennt werden. Wohl aber lassen sich seine Produkte Radium E und Radium F genau nach denselben Methoden vom Blei scheiden, wie man Wismut und Tellur vom Blei trennt, sind aber ihrerseits wieder vom Wismut bzw. Tellur nicht abzusondern.

Ein Gemenge von Radium E und Radium F ist das von M. Curie entdeckte Polonium.

Konzentriertes Radium F oder Radiotellur lehrte W. Marckwald kennen. Man taucht in den Salzsäureauszug von aus Pechblende abgeschiedenem Chlorblei einen Kupfer- oder Wismutstab einige Stunden lang ein und erhält hierdurch einen äußerst dünnen, kaum sichtbaren Überzug von Radiotellur und gewöhnlichem Tellur, der intensive  $\alpha$ -Strahlen aussendet und sich deshalb sehr gut eignet, um die wesentlichsten radioaktiven Erscheinungen vorzuführen, ohne hierfür die kostbaren Radiumpräparate zu verwenden.

Neuerdings haben M. Curie und A. Debierne auf ähnlichem Wege ein Polonium mit etwa 0,1 mg aktivem Element dargestellt und im Funkenspektrum einige bisher unbekannte Linien aufgefunden.

Weil die Umwandlungen innerhalb der Uranreihe teilweise sich nur sehr langsam vollziehen, wie aus den Halbwertszeiten  $T$  ersichtlich ist, wird der Gehalt eines Uranpräparats oder eines Uranerzes an Radium mit dem Alter bis zum Gleichgewichtsverhältnis zunehmen.

Nun kann man berechnen, daß zur Einstellung des Gleichgewichts  $Ra/Uran = 3,2 \cdot 10^{-7}$  gegen  $1,5 \cdot 10^7$  Jahre, das sind 15 Mill. Jahre, erforderlich sind. Da Pechblende und die meisten Uranmineralien das Gleichgewichtsverhältnis  $Ra/Uran$  zeigen, muß ihr geologisches Alter mindestens die genannte Reihe von Jahren ausmachen.

Als Endglied des Uranzerfalls bleibt Radium G als inaktives Element übrig, das nach allen Reaktionen, auch nach dem Spektrum, mit gewöhnlichem Blei identisch ist. In primären Uranmineralien wächst nach Boltwood das Verhältnis von Blei zu Uran mit dem geologischen Alter des Minerals, ist aber bei gleichem Alter in verschiedenen Mineralien immer konstant gefunden worden. Für das Verhältnis  $Pb/Uran$  wurde in den geologisch alten Uranmineralien, wie z. B. der Pechblende, ge-



funden 0,0664, und daraus läßt sich ein Alter von  $0,5 \cdot 10^9$  Jahren = 500 Mill. Jahre für diese Erze ableiten.

Das Studium der Radioaktivität läßt uns demnach das Alter von Mineralien berechnen und stellt damit die bisher unsicheren Schätzungen der Geologen auf einen festen wissenschaftlichen Untergrund.

**Isotope.** Im vorhergehenden sind verschiedene Radioelemente erwähnt worden, die sich von den alten Dauerelementen nicht trennen lassen und wahrscheinlich analytisch mit diesen vollkommen übereinstimmen, so daß man ihnen denselben Platz im System der Elemente anweisen muß, obwohl ihre Atomgewichte sicherlich verschieden sind von denen ihrer nichtradioaktiven Begleiter. Solche Elemente nennt man Isotope (von *ἴσος* und *τόπος* = gleicher Ort, gleiche Stellung).

Den bestuntersuchten Fall bietet das RaG mit dem gewöhnlichen Blei.

Radium G ist nach der Entwicklungsreihe aus dem Uran durch Verlust von unwägbaren Elektronen und von acht  $\alpha$ -Partikeln = acht Heliumatomen hervorgegangen. Da nun acht Heliumatome einem Gewicht von  $8 \times 3,99 = 31,92$  entsprechen, muß das Atomgewicht von Radium G =  $238,2 - 31,92 = 206,28$  sein, oder, wenn man von Radium = 226,0 ausgeht, = 206,0 sein, demnach erheblich niedriger als das Atomgewicht von Blei aus Bleiglanz und anderen uranfreien Mineralien, das zu 207,2 festgestellt wurde.

Genaue Bestimmungen von O. Hönigschmid ergaben für das Blei aus reinem kristallisierten Uranerz das Atomgewicht 206,0, wie es die vorige Berechnung für Radium G fordert.

Gewöhnliches Blei und Radium G oder Uranblei sind demnach Isotope, sie nehmen denselben Platz im System der Elemente ein, da sie chemisch vollkommen übereinstimmen, haben aber deutlich verschiedene Atomgewichte. Da noch mehrere ähnliche Fälle bekannt geworden sind, ist anzunehmen, daß durch das Atomgewicht die Stellung eines Elements im System nicht eindeutig bestimmt wird.

**Andere radioaktive Entwicklungsreihen.** Nicht nur vom Uran, dem Element mit dem höchsten Atomgewicht, leitet sich eine Reihe radioaktiver Elemente ab, sondern auch von dem ihm nach der Größe des Atomgewichts zunächst stehenden Thorium, sowie von einem bisher nicht näher bekannten Elemente, dem Aktinium. Die Glieder der Thoriumreihe sind (s. Tabellé a. f. S.).

Auch hier bestätigt sich die Verschiebungsregel, indem der Austritt von einem Heliumatom =  $\alpha$ -Strahlen das Produkt um zwei Stellen nach rückwärts, der Austritt von einem negativen Elektron dagegen um eine Stelle nach vorwärts im periodischen System verlegt.

Das Thoriumblei ist isotop mit gewöhnlichem Blei, desgleichen mit Thorium B sowie mit Radium B, Radium D und Radium G. Thorium C ist isotop mit Wismut, Radium C und Radium E. Thorium A ist isotop



mit Tellur, Thorium C', Radium A, Radium C' und Ra F. Mesothorium 1 ist isotop mit Radium und Thorium X usw., d. h. diese Glieder von jeder dieser isotopen Gruppen lassen sich untereinander analytisch nicht trennen.

Thorium . . . . .	4. Gruppe T <sup>1)</sup> = 1,8 · 10 <sup>10</sup> Jahre	Strahlen α	
↗ Mesothorium 1 . . . . .	2. " 5,5 "	" β	
Mesothorium 2 . . . . .	3. " 6,2 Stunden	" βγ	
Radiothor . . . . .	4. " 2,0 Jahre	" αβ	
Thorium X . . . . .	2. " 3,6 Tage	" α	
Thoriumemanation . . . . .	0. " 54,5 Sekunden	" α	
Thorium A . . . . .	6. " 0,14 "	" α	
Thorium B . . . . .	4. " 10,6 Stunden	" βγ	
Thorium C . . . . .	5. " 60,4 Minuten	" αβ	
↘ Thorium C' . . . . .	6. " etwa 10 <sup>-11</sup> Sekunden	" α	
↘ Thorium E . . . . .	4. " "	" "	
↓ Thorium D . . . . .	3. " 3,1 Minuten	" βγ	
Thorium E = Thoriumblei . . . . .	4. " inaktiv	" —	

Das wichtigste Glied der Thoriumabkömmlinge ist das Mesothorium von O. Hahn, weil es in verhältnismäßig bedeutenderen Mengen aus den Mineralien der Gasglühlichtindustrie abgeschieden werden kann (1 t Monazitsand mit 5 Proz. ThO<sub>2</sub> enthält 5,4 mg Mesothorium) und durch seine sehr starke Radioaktivität ähnlich dem Radium sich verwenden läßt.

Zur Trennung von Thorium fällt man verdünnte Thoriumnitratlösung mit Ammoniak, wobei 80 bis 90 Proz. des Mesothorium 1 im Filtrat bleiben. Oder man schlägt aus der Thoriumnitratlösung durch überschüssiges Natriumcarbonat und wenig Eisenchlorid bei 70 bis 80° das Mesothorium nieder. Schließlich kann man das Mesothorium zusammen mit Baryumsulfat fällen.

Vom Baryum kann man das Mesothorium durch fraktionierte Kristallisation des Bromids trennen, das Radium aber läßt sich unter keinen Umständen vom Mesothorium scheiden.

Im Handel wird unter „1 mg Mesothor“ diejenige Menge Mesothorium bezeichnet, die nach ihrer vom Mesothor 2 und vom Thorium D herrührenden γ-Strahlung äquivalent ist mit 1 mg Radium.

Um Mesothorium neben Radium nachzuweisen, empfiehlt W. Marckwald das folgende Verfahren. Man entfernt die Emanation durch Glühen oder Abdampfen der Lösung und läßt das Radium C abklingen, was einige Stunden dauert. Dann prüft man auf γ-Strahlen, die unter den so gegebenen Bedingungen nur vom Mesothor herrühren, weil das Radium erst nach mehreren Wochen das γ-Strahlungsvermögen wieder entwickelt. Aus dem Verhältnis der γ-Strahlung vor und nach dem Glühen, besser nach dem Abdampfen, kann man auf die relativen Mengen von Radium und Mesothorium schließen.

**Schlußbetrachtung.** Wie die vorhin gebrachten Fälle zeigen, gibt es Elemente, die von selbst zerfallen und dabei in andere übergehen. Man könnte nun daraus schließen, daß die bisher übliche Definition des

1) T = Halbierungszeit siehe vorher.



Elementbegriffs nicht mehr aufrecht zu erhalten sei und daß damit das ganze Fundament der wissenschaftlichen Chemie umgestürzt sei, weil die bisher für unzerlegbar angenommenen Atome in Heliumatome, Elektronen und neue Atome gespalten werden.

Dagegen ist nun zunächst zu bemerken, daß die nichtradioaktiven Elemente, wie alle unsere Nichtmetalle, Edelgase und Metalle, die in diesem Buch vorher behandelt worden sind, nach wie vor als praktisch unveränderlich sich erwiesen haben. Denn die vermeintlichen Umwandlungen, die Ramsay mit Kupfer, Wasserstoff usw. erreicht haben wollte, sind als Irrtümer nachgewiesen worden.

Ferner muß betont werden, daß unsere Definition eines Elements und Atoms stets darauf beschränkt war, daß wir diese weder schaffen, noch zerstören oder umwandeln können. Dies bleibt auch jetzt noch gültig; denn selbst bei den radioaktiven Elementen ist es in keiner Weise gelungen, den Verlauf der Veränderung zu beeinflussen, weder durch hohe Temperaturen noch durch elektrische Entladungen. Dies ist auch sofort verständlich, wenn man bedenkt, daß die bei den radioaktiven Umwandlungen ausgelösten Energiemengen einen Betrag erreichen, wie wir ihn nicht an die betreffende Stoffmenge binden können.

Da z. B. 1 g Radium in einer Stunde 138 g/cal entwickelt, muß in der Zeit, während der dieses 1 g auf die Hälfte, also auf  $\frac{1}{2}$  g zerfallen ist, nämlich in 1750 Jahren, die ungeheure Energie von 2116 000 kg/cal abgegeben werden. Dagegen entwickelt der energischste Umsatz der uns bisher bekannten molekular-chemischen Vorgänge, nämlich die Verbrennung von  $\frac{1}{2}$  g Wasserstoff, nur 17,2 kg/cal. Wir sehen daraus, daß die Faktoren, deren wir uns in der Chemie der Moleküle mit großem Erfolg bedienen, nämlich Änderung der Temperatur oder elektrischer Potentialgefälle, gegenüber dem 100 000 mal größeren Energieumsatz der inneren Atomveränderungen verschwindend schwach sind und ohne Einfluß auf diese Vorgänge bleiben müssen. Was bei Radium und den übrigen radioaktiven Stoffen die Natur freiwillig leistet, konnte der Mensch mit seinen beschränkten Hilfsmitteln bis jetzt nicht nachahmen.

Wollte man die nicht von selbst zerfallenden, nicht aktiven Elemente, wie Kupfer, Silber, Gold usw., zwangsweise umwandeln, so müßte man der Größenordnung nach ähnliche Energiemengen aufbieten und auf ein kleines Stoffquantum konzentrieren können, wie sie oben angegeben sind, also etwa 100 000 mal höhere Temperaturen und Spannungen anwenden, als sie bisher für unsere metallurgischen Prozesse dienten. Dies ist aber voraussichtlich technisch unmöglich, und wenn es doch gelingen sollte, müßten die Kosten für Elementverwandlungen so ungeheure sein, daß selbst die Darstellung von Gold aus Kupfer unter keinen Umständen lohnend wäre.

Die Hoffnung der alten Alchemisten, Edelmetalle aus unedlen zu erzeugen, ist nach wie vor ein nicht zu verwirklichender Traum.

Schon das recht deutlich radioaktive Uran ist für uns praktisch ein unveränderliches Dauerelement; denn, wie die vorhergebrachte Zusammenstellung zeigt, sind 5 Milliarden Jahre erforderlich, ehe eine



gegebene Menge Uran bis zur Hälfte zerfällt. Die nichtradioaktiven oder wenigstens nicht nachweisbar radioaktiven Elemente müssen einen noch viel höheren Grad von Stabilität besitzen und sind demnach auch heute noch als praktisch unveränderliche Grundstoffe anzusehen. Doch wissen wir jetzt, daß auch die nicht radioaktiven Elemente zusammengesetzter Natur sind, aber von gleichem Grade der Beständigkeit, die sie bei allen chemischen Umsetzungen unvermindert erhält. Unsere Elemente sind und bleiben deshalb die Grundlagen der Experimentalchemie.

Daß die Elemente entstanden sind aus noch einfacheren Urelementen, vielleicht den Atomen der positiven und der negativen Elektrizität, ist sehr wahrscheinlich, aber die Bedingungen, unter denen dieser Bildungsprozeß verlief, sind uns unbekannt. Es mögen ungeheure Zeiträume oder ins Riesenhafte konzentrierte Energieformen gewirkt haben, um die uns bekannte Materie aufzubauen.

Überblicken wir das bisherige Arbeitsgebiet der Chemie, so können wir dieses kurz als das Gebiet der Atomtrennungen und der Atombindungen bezeichnen. Zu dieser Chemie der Moleküle fügt die Erforschung der Radioelemente als neu hinzu die Chemie der Atome.

## V. Der Bau der Atome und das Wesen der Materie.

Nach dem Vorausgehenden zerfallen die Atome radioaktiver Stoffe unter Abgabe von zweifach positiv geladenen Heliumionen ( $\alpha$ -Teilchen) und von negativen Elektrizitätsatomen (Elektronen) über eine Reihe von mehr oder weniger langlebigen Elementen hinweg, bis schließlich die Bleisotopen hinterbleiben. Daß auch diese nicht mehr radioaktiven Endprodukte gleich dem typischen Element Blei und den zahlreichen anderen Elementen zusammengesetzter Natur seien, konnte erst in der allerneuesten Zeit nachgewiesen werden.

Zwar hat Prout schon 1815 die Hypothese aufgestellt, daß alle Atome sich vom Wasserstoffatom ableiten, weil die Atomgewichte ganze Vielfache vom Atomgewicht des Wasserstoffs zu sein schienen. Aber die genauen Bestimmungen von Stas ergaben so bestimmte und so zahlreiche Abweichungen von dieser vermeintlichen Gesetzmäßigkeit, daß man die Prout'sche Hypothese fallen ließ.

Das periodische System der Elemente von Lothar Meyer und Mendelejeff (1869) erbrachte wohl den Nachweis, daß im allgemeinen die Eigenschaften der Elemente periodische Funktionen der Atomgewichte sind und gab wieder der Annahme Berechtigung, daß alle Atome aus einer gemeinsamen Urmaterie aufgebaut sein könnten, ohne jedoch zu einer klaren Vorstellung hierüber zu führen, was erst von den rein physikalischen Gesichtspunkten aus möglich war.



Nach Lord Kelvin sollten die Atome Wirbelringe im Äther sein, bei denen die Ätherteilchen in rotierender Bewegung um die Mittellinie des Ringes begriffen sind und damit gleich den Rauchringen (s. z. B. bei Phosphorwasserstoff) Formbeständigkeit besitzen. Die Reibungslosigkeit des Äthers ließ auch die unbegrenzte Dauer der Atomwirbel folgern im Unterschied von den Rauchringen, die wegen der Reibung an der umgebenden Luft allmählich verschwinden.

Tiefer und folgerichtiger konnte erst Rutherford eindringen, nachdem die Ionenlehre den Nachweis erbracht hatte, daß negativ elektrisch geladene materielle Ionen oder freie elektrische Atome (Elektronen) sich von positiv geladenen Resten lostrennen können.

Das genaue Studium der Bahnen, welche die  $\alpha$ -Teilchen radioaktiver Stoffe in Gasen und in festen Körpern nehmen, läßt erkennen, daß jeder  $\alpha$ -Strahl nur eine bestimmte Reichweite besitzt und dann plötzlich aufhört, wobei einige dieser Strahlen kurz vor ihrem Ende eine scharfe, plötzliche Umbiegung zeigen (Wilson).

Zur Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung nahm Rutherford an, daß jedes Atom einen äußerst kleinen, elektrisch positiven Kern enthält und daß um dieses Zentrum in dem Abstand des Atomradius negative Elektronen kreisen, die in ihrer Gesamtheit den Kern elektrisch neutralisieren. Wegen der großen Entfernung, die zwischen dem Kern und den Elektronen liegt, können die sehr kleinen positiv geladenen  $\alpha$ -Teilchen größtenteils durch das Atom hindurchfliegen, ohne wesentlich aus ihrer Bahn gelenkt zu werden. Stoßen sie aber, was weit seltener vorkommt, gerade auf ein Elektron, so werden sie dort teilweise und bei Wiederholung ganz neutralisiert, wodurch sie in Heliumatome übergehen und ihre strahlungsartige Bewegung verlieren. Damit ist das plötzliche Aufhören der  $\alpha$ -Strahlen nach Durchmessung der Reichweite erklärt. Weil die positiven Atomkerne viel kleiner und auch viel weniger zahlreich sind als die negativen Elektronen, wird es noch viel seltener vorkommen, daß ein  $\alpha$ -Teilchen auf einen Kern trifft, von dem es dann wegen seiner positiven Ladung unter einem scharfen Winkel abgestoßen wird. Hieraus erklärt sich die nur vereinzelt beobachtete jähe Umbiegung der  $\alpha$ -Strahlen.

Diese zunächst ad hoc entworfene Hypothese erlangte die Bedeutung einer umfassenden Theorie, als sich zeigte, daß sie auch die bei den Serienspektren des Wasserstoffs und den Hochfrequenzspektren (Röntgenspektren) auftretenden Gesetzmäßigkeiten einheitlich deuten läßt.

#### Formel für die Serienspektren, Atommodell nach Bohr.

Man kann die Schwingungszahlen  $\nu$  der Wasserstofflinien im sichtbaren und ultravioletten Gebiet ausdrücken durch die Balmer-Rydbergsche Formel:

$$\nu = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right),$$



wo  $R$  eine Konstante bedeutet ( $= 3,29 \times 10^{15}$ ) und für  $m$  der Reihe nach die ganzen Zahlen 3, 4, 5 usw. einzusetzen sind. Ähnliche Beziehungen wurden auch bei anderen Serienspektren aufgefunden.

Auf Grund der Rutherford'schen Hypothese hat Bohr ein Atommodell entworfen, welches die Gesetzmäßigkeit erklärt. Danach bewegen sich die negativen Elektronen in Ellipsen oder Kreisen um den positiven Kern, wie sich im großen die Planeten um die Sonne bewegen, wobei aber nicht die allgemeine Gravitation, sondern die Coulombsche Anziehung von  $+$  — Elektrizität die Zentripetalkraft äußert. Im allgemeinen muß zwar diese kreisende Bewegung der Elektronen durch die elektromagnetische Wirkung des Äthers auf ein bewegtes Elektron gehemmt und somit das Fortbestehen eines solchen Mikrosonnensystems unmöglich sein. Auf bestimmten, sogenannten „erlaubten“ Bahnen aber bleibt aus zurzeit unerklärten Gründen <sup>1)</sup> die Geschwindigkeit der Elektronen jeweils konstant, wobei sich die für die einzelnen Bahnen charakteristischen Geschwindigkeiten zueinander verhalten wie  $1:1/2:1/3:1/4\dots$ , wenn die Radien der kreisförmig angenommenen Bahnen zunehmen wie  $1:4:9:16:25\dots$ . Mit der Geschwindigkeit muß nun auch die Bewegungsenergie eines Elektrons durch die betreffende Bahn bestimmt sein, und zwar, wie aus dem Vorigen folgt, ist sie bei den entfernteren Bahnen kleiner als bei den dem Kern näher liegenden.

Kreist nun ein Elektron etwa in der dritten möglichen Bahn, also im Abstand 9 vom Kern und wird es durch einen äußeren Anstoß aus dieser Bahn losgesprengt, so daß es in die zweite Bahn gelangt, so gibt es hierbei ein bestimmtes Energiequantum ab, das als Licht ausgestrahlt wird, und zwar ist die Schwingungszahl  $\nu$  dieses Lichtes proportional  $\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}$ . Beim Übergang aus dem vierten Kreis in den zweiten wird die Schwingungszahl  $\nu$  proportional  $\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2}$  usw., wie es die hiermit vollkommen erklärte Balmer-Rydbergsche Formel verlangt.

Natürlich werden auch Elektronen aus der zweiten, dritten, vierten usw. Bahn in die erste oder aus der vierten, fünften usw. in die dritte Bahn geworfen, wenn ein Atom hinreichend erschüttelt wird, aber die dadurch ausgelösten Strahlen fallen nach ihrer Schwingungszahl in unerforschte Spektralgebiete.

Vom Kern der Atome geben Kunde die Hochfrequenzspektren, die man erhält, wenn man die Kathodenstrahlen in der Röntgenröhre auf eine mit den zu untersuchenden Elementen oder Verbindungen bedeckte Antikathode fallen läßt und die davon ausgehenden Röntgenstrahlen nach der Methode von v. Laue und Bragg spektral zerlegt. Wie in einer Gasflamme oder im Lichtbogen bzw. im Flaschenfunken zeigen so die Elemente ganz bestimmte charakteristische Linien, deren Wellenlängen aber 600- bis 3000mal kleiner sind als die Wellenlängen des bisher gemessenen äußersten Ultraviolett.

<sup>1)</sup> Ungehinderte, strahlungslose Bahnen sind z. B. auch die der kreisenden Elektronen, welche den bleibenden Para- und Ferromagnetismus erzeugen.



Eine ausgezeichnete Schilderung hiervon, wie auch von dem Bohrschen Atommodell hat in gemeinverständlicher Form Leo Graetz gegeben: Die Atomtheorie, sechs Vorträge (Stuttgart, Engelhorn 1918).

Ohne auf die Einzelheiten einzugehen, sei gleich das für die theoretische Chemie höchst wichtige Gesetz von Moseley hervorgehoben.

### Moseleys Gesetz und das neue System der Elemente.

Berechnet man die Schwingungszahlen  $\nu$  der nach dem Habitus der Röntgenspektren einander entsprechenden Linien für die verschiedenen Elemente, so findet man, daß die Quadratwurzeln von  $\nu$  nach dem Gesetz:

$$\sqrt{\nu} = c(N-a)$$

mit den durch  $N$  ausgedrückten ganzen Zahlen 1, 2, 3, 4... sich ändern, wobei  $c$  und  $a$  konstant bleiben.

Die Zahl  $N$  fällt nun zusammen mit der Nummer, die dem betreffenden Element im periodischen System der Elemente zukommt, sie ist die Ordnungszahl des Elementes und beträgt z. B. für H 1, für He 2, für Li 3, für Be 4 usw. bis zu U 92.

Trägt man die Ordnungszahlen der Elemente in die Abszisse und die entsprechenden Werte von  $10^{-8} \times \sqrt{\nu}$  in die Ordinate ein, so erhält man eine gerade Linie: Die Quadratwurzeln der Schwingungszahlen sind lineare Funktionen der Ordnungszahlen der Elemente.

Dieses Gesetz hat zunächst Bedeutung für die einwandfreie Anordnung der Elemente im System. Wir haben gesehen, daß bei der Aneinanderreihung der Elemente nach den Atomgewichten entgegen dem chemischen und physikalischen Verhalten das Tellur (127,5) hinter das Jod (126,9), das Kobalt (58,97) hinter das Nickel (58,68) und das Argon (39,88) hinter das Kalium (39,10) zu stehen kommen, daß also hier die fortschreitende Ordnung der Elemente gestört ist. Nach den Schwingungszahlen der Röntgenspektren steht Jod hinter dem Tellur, Nickel hinter dem Kobalt und Kalium hinter dem Argon, wie es die Eigenschaften dieser Elemente fordern.

Die Anordnung auf Grund dieser Spektren ist demnach frei von den Fehlern, die sich einstellen, wenn man die Atomgewichte zugrunde legt. Sie läßt aber auch mit Bestimmtheit erkennen, wie viele und welche Elemente noch unentdeckt sind. Zwischen dem Cer und dem Tantal liegt nämlich eine Gruppe der seltenen Erden, deren Eigenschaften so ähnlich sind, daß man ihnen keine bestimmten Plätze im alten periodischen System (s. dort) anweisen kann und deshalb auch keine Lücken zu erkennen vermag. Aus der Ordnungszahl 58 für Cer und 73 für Tantal folgt, daß zwischen diese Elemente noch 14 andere gehören. Hiervon sind bekannt 12, es fehlen demnach noch 2 zu entdeckende Elemente vom Charakter der seltenen Erdmetalle. Eines dieser Elemente dürfte das Thulium II sein. Außerdem fehlen noch



die beiden Homologen vom Mangan, das Homologe vom Jod und vom Cäsium, wie die folgende Ordnungszahlentabelle von O. Hönigschmid zeigt, in der die Ordnungszahlen unter das Zeichen des betreffenden Elementes geschrieben sind.

System der Elemente nach den Ordnungszahlen.

0	VIII			I		II		III		IV		V		VI		VII	
				a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
				H 1													
He 2				Li 3		Be 4		B 5		C 6		N 7		O 8		F 9	
Ne 10				Na 11		Mg 12		Al 13		Si 14		P 15		S 16		Cl 17	
Ar 18				K 19		Ca 20		Sc 21		Ti 22		V 23		Cr 24		Mn 25	
	Fe 26	Co 27	Ni 28			Cu 29		Zn 30		Ga 31		Ge 32		As 33		Se 34	Br 35
Kr 36				Rb 37		Sr 38		Y 39		Zr 40		Nb 41		Mo 42		— 43	
	Ru 44	Rh 45	Pd 46			Ag 47		Cd 48		In 49		Sn 50		Sb 51		Te 52	J 53
X 54				Cs 55		Ba 56		La 57	Ce 58	Pr 59		Nd 60	— 61	Sm 62		Eu 63	
Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tu I 69	Ad 70		Cp 71	Tu II 72			Ta 73		W 74		— 75	
	Os 76	Ir 77	Pt 78			Au 79		Hg 80		Tl 81		Pb 82		Bi 83		Po 84	— 85
Em 86				— 87		Ra 88		Ac 89		Th 90		Bv 91		U 92			

### Die Ordnungszahl als Kernladungszahl und das Wesen der chemischen Bindung.

Im Licht der Rutherford'schen Atomtheorie erlangt die Ordnungszahl eine für das Wesen der Materie grundlegende Bedeutung. Berechnet man nämlich aus der Ablenkung, welche die  $\alpha$ -Teilchen durch die Ladung des Kernes erfahren, diese letztere, so findet man, daß sie parallel mit den Ordnungszahlen der Elemente zunimmt. Setzt man die positive Kernladung für Wasserstoff = 1, so muß sie für Helium 2, für Lithium 3, Beryllium 4, Bor 5, Kohlenstoff 6 usw. betragen und man darf ohne weiteres die Ordnungszahl  $N$  ansehen als die Zahl, welche angibt, wieviel positive Ladungen im Atomkern vereinigt sind.

Um diese positiven Atomkerne kreisen, wie schon erwähnt, die negativen Elektronen in bestimmten Bahnen, und zwar muß die Zahl der negativen Elektronen gleich sein der Zahl der positiven Kernladungen, damit das Atom nach außen hin elektrisch neutral wird.



Für das Wasserstoffatom, ergibt sich hieraus das folgende Bild (Fig. 119).

Der einfache Kern wird von dem Elektron in einem Abstand von  $0,55 \cdot 10^{-8}$  cm umkreist, wenn dieses auf dem innersten ersten Ring läuft (s. weiter vorn bei Bohrschem Modell), und zwar so schnell, daß dieser Kreis  $6,2 \times 10^{15}$  mal in einer Sekunde durchlaufen wird. Bei der elektrolytischen Dissoziation von Säuren wird dieses Elektron abgespalten und es bleibt nur der positive Kern als Wasserstoffion zurück. Dieses ist identisch mit dem Atom der positiven Elektrizität.

Das neutrale Heliumatom hat einen aus zwei positiven Ladungen bestehenden Kern, um den zwei Elektronen auf derselben Bahn kreisen in einem Kernabstand, der 0,57 von dem des Wasserstoffatoms beträgt.

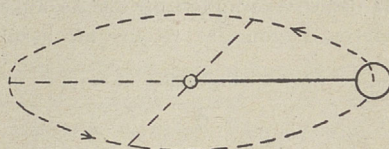
Das neutrale Lithiumatom scheint der Anordnung des nebenstehenden Bildes (Fig. 121) zu entsprechen.

Hierbei kreisen zwei fester gebundene Elektronen im inneren Kreis, ein schwächer gebundenes im äußeren Kreis. Die Radien sind 0,36- bzw. 1,18 mal so groß wie beim Wasserstoff. Im inneren Kreis laufen die Elektronen 7,65 mal, im äußeren 0,71 mal so schnell wie das Elektron des Wasserstoffatoms.

Mit zunehmender Zahl der Kernladungen und der damit gleichen Zahl der Elektronen werden diese Verhältnisse so verwickelt, daß bis jetzt darüber keine Übereinstimmung der von verschiedenen Forschern entworfenen Modelle besteht. So nimmt Bohr an, daß vom Neon zum Chrom stets acht Elektronen den innersten Ring besetzen, während Debye diesem nur drei Elektronen zuweist.

Ebenso wie die Erforschung der Moleküle langer Arbeit bedurfte, um zu den heute feststehenden Strukturformeln zu gelangen, wird die eben erst in Angriff genommene Chemie der Atome eingehende, langwierige Untersuchungen erfordern, ehe im einzelnen Klarheit geschaffen sein wird.

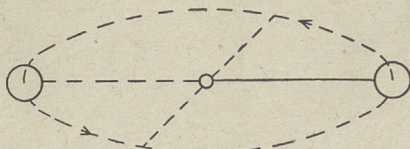
Fig. 119.



Neutrales Wasserstoffatom.

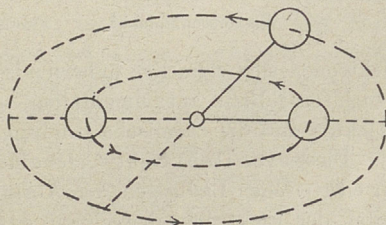
Die Dimensionen sind hier nicht im wirklichen Verhältnis gegeben, weil der Bahnradius ungeheuer viel größer ist als die Radien des Elektrons oder des Kerns. Dies gilt auch für die folgenden Zeichnungen.

Fig. 120.



Neutrales Heliumatom.

Fig. 121.



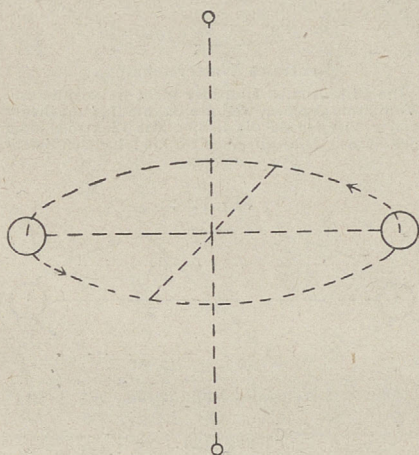
Neutrales Lithiumatom.



Bestimmt ergibt sich aber schon heute als Folgerung aus den Größen der Ladungen und Entfernungen, daß die auf inneren Bahnen laufenden Elektronen viel fester gebunden sein müssen als die äußeren, und daß nur diese letzteren sich chemisch betätigen, und zwar so, daß sie, in den Bereich eines anderen Atoms (z. B. Cl, O) übergehend, dieses negativ laden und das Metallatom positiv geladen hinterlassen, worauf die elektrische Wechselwirkung die beiden Atome verkettet.

Die bisherige Chemie, die Chemie der Moleküle, beruht danach nur auf der Ortsveränderung der zu äußerst gelegenen Elektronen, ohne die tieferen Lagen des Atoms zu berühren. Den einfachsten Fall einer

Fig. 122.



Wasserstoffmolekül.

chemischen Bindung, nämlich die Bildung des Wasserstoffmoleküls aus den Atomen, hat man sich dem nebenstehenden Bild (Fig. 122) entsprechend zurechtgelegt. Kommen nämlich zwei Wasserstoffatome einander nahe, so wird jedes der beiden Elektronen nicht nur von seinem zugehörigen Kern, sondern auch von dem auswärts hinkommenden angezogen, während die beiden positiven Kerne sich abstoßen. Zudem wirken die beiden im selben Sinne kreisenden Elektronen wie zwei gleichgerichtete elektrische Strombahnen aufeinander anziehend, so daß die Bahnen der beiden

Elektronen sich schneller nähern als die Kerne und schließlich in eine gemeinsame Bahn zusammenfallen, womit die Bildung des Wasserstoffmoleküls und die chemische Bindung H-H erreicht ist.

Dieses von Debye entworfene Modell läßt aus den absoluten Werten der elektrischen Ladungen, den Abständen und den Umlaufgeschwindigkeiten der Elektronen berechnen, daß die Vereinigung der Wasserstoffatome zum Molekül unter Ausgabe von Energie erfolgt, die Bildungswärme mithin positiv wird, woraus sich die Beständigkeit des Moleküls gegenüber den freien Atomen erklärt. Für das Heliumatom lehrt die Berechnung, daß die Vereinigung zum Molekül nur unter Energiezufuhr geschehen könnte, woraus die Einatomigkeit dieses Elementes folgt.

Befriedigend vermag die neue Atomtheorie das Wesen der chemischen Bindung auf rein elektrische Wechselwirkungen zurückzuführen, wenn auch im einzelnen noch manches unklar ist.

Beim Lithiumatom wirkt chemisch bindend nur das eine auf dem äußeren Kreis laufende Elektron, das Lithium ist demgemäß auch nur



einwertig wie das Wasserstoffatom. Das Beryllium hat zwei Elektronen auf dem äußeren Kreis und ist deshalb zweiwertig, das Bor hat drei Elektronen außen und ist darum dreiwertig, und entsprechend wirkt der Kohlenstoff mit seinen vier äußeren Elektronen vierwertig usw.

So verwickelt auch die Struktur der Atome mit größerer Ordnungszahl sein mag, bleiben sie doch in chemischer Hinsicht verhältnismäßig einfach, weil nur die Elektronen des äußersten Kreises sich chemisch betätigen.

Die Wiederkehr übereinstimmender chemischer Eigenschaften nach je acht Elementen, die sogenannte Achterperiode des Systems, beruht in einer nach je acht Elementen regelmäßig wiederkehrenden Anordnung der äußeren Elektronen, indem deren Zahl von einem Element zum anderen um eins zunimmt; es sind also die Elemente derselben Vertikalreihe des periodischen Systems dadurch charakterisiert, daß sie die gleiche Anzahl von Elektronen im äußersten Ring besitzen.

Gleich der Wertigkeit sind alle periodisch wiederkehrenden chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente auf die Wirkung der äußersten Elektronen zurückzuführen, und auch die durch hohe Temperaturen oder chemische Reaktionen bewirkten Lichtausstrahlungen sowie umgekehrt die farbgebenden Lichtabsorptionen beruhen nur auf dem äußersten und vielleicht teilweise auch dem nächst inneren Ring. In die tieferen Schichten des Atoms, zumal in den Kern, dringen solche Eingriffe nicht, sie verändern vorübergehend die Oberfläche, und diese regeneriert sich, vom Kern aus dirigiert, stets wieder, so daß eine Elementverwandlung durch Hitze, Lichtbestrahlung oder chemische Einwirkungen nicht möglich ist.

Dagegen dringen in den Kern oder wenigstens in die innersten Elektronenkreise die Kathodenstrahlen, und dort lösen sie das Hochfrequenzspektrum der Röntgenstrahlen aus, dessen nicht periodische Art aus dem Moseleyschen Gesetz (der mit der Ordnungszahl stetig wachsenden Quadratwurzel aus der Schwingungszahl) folgt.

Auch die radioaktiven Vorgänge, der Elementzerfall vom Uran zum Blei, vom Thorium zum Blei usw. spielen sich im innersten Teil des Atoms ab, und zwar, wie beim Radium erörtert wurde, mit Energiewandlungen, die millionenmal größer sind als die von chemischen Vorgängen herrührenden. Die von dort ausgeschleuderten  $\alpha$ -Teilchen (Heliumkerne) erlangen deshalb eine Wucht, die hinreicht, um sie wenigstens teilweise bis zum Kern anderer Atome vordringen zu lassen (s. vorn die Versuche von Wilson).

### Atomgewichte, Isotopen.

Aus den Mängeln des periodischen Systems (s. dort) folgt, daß die Atomgewichte keine absoluten Fundamentalgrößen sein können, sondern von relativen Umständen entstellt sind. An Hand der Rutherfordschen Theorie erklärt sich dies wie folgt:



Für das Gewicht eines Atoms kommt in erster Linie nur der positive Kern zur Geltung, denn die Masse eines Elektrons beträgt im allgemeinen nur  $\frac{1}{1836}$  von der eines Wasserstoffatoms mit einem positiven Kern. Die Atomgewichte der Elemente setzen sich deshalb fast nur aus den Kernladungen zusammen, kaum merklich erhöht um die Gewichte der das Atom mit aufbauenden Elektronen, so daß die Atomgewichte proportional der Kernladung = Ordnungszahl wachsen müssen, was auch ungefähr zutrifft, wie die Proutische Hypothese es verlangt: Die Atomgewichte sind in erster Annäherung einfache Vielfache vom Wasserstoffatomgewicht.

Die von Stas und vielen neueren Analytikern gefundenen Abweichungen zwingen aber zu einer Korrektur und diese ergibt sich aus der neueren Elektronenforschung, wonach die Masse des Elektrons eine scheinbare ist, d. h. sie beruht auf der elektromagnetischen Wechselwirkung zwischen dem bewegten Elektron und dem Lichtäther. Nähert sich die Geschwindigkeit eines Elektrons der Lichtgeschwindigkeit, dann wird seine scheinbare Masse eine viel größere als sonst, und wenn wir annehmen, daß in den Atomen, zumal den komplizierteren, auch sehr schnell bewegte Elektronen vorkommen, dann werden solche Atomgewichte auch merklich von den Elektronenmassen beeinflußt und die einfache Proportionalität zwischen Kernladung (Ordnungszahl) und Atomgewicht getrübt.

Eine andere Ursache dürften die Verschiedenheiten der Atomgewichte von Isotopen haben. Diese Isotopen (s. bei den radioaktiven Stoffen), wie z. B. die Bleiisotopen, nehmen, wie der Name (von ἴσος gleich und τόπος Ort) sagt, dieselbe Stelle im System der Elemente ein, besitzen also die gleiche Ordnungs- und damit die gleiche Kernladungszahl, unterscheiden sich chemisch und spektralanalytisch nicht voneinander, haben aber verschiedene Atomgewichte.

Um dies zu erklären, muß man zunächst bedenken, daß bei den größeren Atomen die Häufung positiver Ladungen im Kern entgegen der abstoßenden Wirkung gleichnamiger Elektrizität wohl nur möglich wird durch die Beteiligung äußerst rasch bewegter negativer Kernelektronen, die den Zusammenhalt bedingen.

Ob dies nun so zu deuten ist, daß die Kerne größerer Atome aus Wasserstoff- oder Heliumkernen bestehen, die durch Kernelektronen gebunden werden, bleibe dahingestellt, obschon die Ausstrahlung von Heliumionen aus Radioelementen für das Vorhandensein fertig gebildeter Heliumkerne spricht.

Jedenfalls wird durch jedes (negative) Kernelektron die (positive) Kernladung und damit die Ordnungszahl um 1 vermindert. Hat nun ein Radioelement die Ordnungszahl  $N$  und verliert es durch  $\alpha$ -Strahlung ein Heliumion, so wird die Ordnungszahl auf  $N - 2$  reduziert, weil ein Heliumion zwei Kernladungen ausmacht; das Element rückt im System um zwei Stellen zurück (s. die Verschiebungsregel von Fajans). Verliert es nun durch  $\beta$ -Strahlung ein negatives Kernelektron, so wird dadurch



eine positive Kernladung frei, die Ordnungszahl wächst um 1 und das Element rückt im System um eine Stelle vor. Sind zwei Kernelektronen und ein Heliumatom ausgestrahlt, so ist die Ordnungszahl  $N - 2 + 2$ , d. h.  $= N$  wie im Ausgangselement. Das so um zwei Kernladungen und um zwei Elektronen ärmere neue Element steht an der Stelle des Mutterelementes, ist aber um zwei Einheiten leichter geworden.

Durch Wiederholung dieses Vorganges kann noch ein drittes und viertes Element an den gleichen Platz wie die vorausgehenden kommen, und damit ist die Existenz der Isotopen erklärt.

### Wesen der Materie.

Wenn wir die nach den Rutherford-Bohrschen Atommodellen möglichen Dimensionen berücksichtigen, kommen wir zu einem höchst überraschenden Schluß. Der Kern, der Träger aller unveränderlichen Atomeigenschaften, hat einen rund 2000 mal kleineren Radius als ein Elektron. Denkt man sich nach L. Graetz das Wasserstoffatom von der Größe  $10^{-8}$  cm so vergrößert, daß es den Raum der Erdkugel vom Radius 6350 km einnimmt, so hat der Kern bloß einen Radius von 6 cm, und um diesen Kern kreist in der Entfernung des Erdradius ein Elektron vom Radius 127 m.

Ähnliche Verhältnisse ergeben sich für die übrigen Atome. Der Raum zwischen dem aus positiven Ladungen bestehenden Kern und den Atomen der negativen Elektrizität, den Elektronen, ist leer, wie das Durchdringen der Kathodenstrahlen und der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Strahlen erweist.

In einem kubikmetergroßen Block irgendwelcher, auch der massivsten Materie, z. B. Platin, findet sich nach P. Lenard<sup>1)</sup> im ganzen weniger als ein Kubikmillimeter für Kathodenstrahlen undurchdringlicher Teile. Dagegen ist der ganze Block erfüllt von Kraftfeldern, die von den elektrischen Ladungen in den Atomen ausgehen.

Wo bleibt dann die Materie, der Stoff, den wir mit Händen greifen können und der uns von vornherein als das positiv Gegebene erscheint? Die Antwort lautet: Es gibt keine Materie als ein besonderes Etwas, sondern aller Stoff ist aufgebaut aus räumlich bestimmt angeordneten und nach bestimmten Gesetzen bewegten elektrischen Einheiten, den positiven Kernladungen und den negativen Elektronen.

Über das Wesen dieser elektrischen Uratome selbst wissen wir nichts Bestimmtes und so bleibt auch das Wesen der Elementatome und mit ihnen das der Materie selbst noch rätselhaft.

<sup>1)</sup> P. Lenard, Über Äther und Materie (Heidelberg 1911).



## VI. Verbreitung der Elemente außerhalb der Erdoberfläche.

Unsere Kenntnisse von der Materie, wie sie im vorhergehenden dargelegt worden sind, erstrecken sich zunächst nur auf die uns unmittelbar zugängliche Oberfläche der Erde einschließlich der Meere und der tieferen Schichten der Atmosphäre. Auf dieses beschränkte Gebiet beziehen sich auch die Angaben über die relative Häufigkeit der Elemente, wie sie an vielen Stellen dieses Buches gemacht worden sind.

Die bisher nicht berührte Frage, ob anderswo neue Elemente neben oder an Stelle der uns bekannten vorkommen, bietet besonderes Interesse im Hinblick auf die zusammengesetzte Natur der Elementar-atome sowie auf den Zerfall und die Bildung der Radioelemente. Es erscheint zunächst möglich, daß unter besonderen Bedingungen von Druck und Temperatur oder unter dem Einfluß intensiver elektrischer Vorgänge die Grundbestandteile unserer Atome, nämlich die positiven und negativen Elektronen, vereint mit den einfachsten Elementen Wasserstoff und Helium, sich zu uns fremden Formen der Materie gruppieren könnten.

In den tieferen Schichten unseres Planeten sind andere als die uns bekannten Elemente höchstwahrscheinlich nicht vorhanden, da vulkanische Ausbrüche, wie sie in früheren Erdperioden vielfach und in großer Ausdehnung die Oberfläche durchdrangen, wenigstens einen Teil des Erdinnern nach oben gebracht haben, so daß die dort vorhandenen Stoffe unserer Beobachtung zugänglich wurden. Wenn die Temperatur im Erdinnern, wie die meisten Geophysiker annehmen, mehr als 5000° beträgt und der Druck viele Tausende von Atmosphären erreicht, so folgt, daß unsere Elemente einstmals die Feuerprobe bestanden haben und demgemäß unter solchen Bedingungen beständig sind.

Die Verteilung der Elemente ist aber mit zunehmender Tiefe eine andere als an der Oberfläche; denn das spezifische Gewicht der ganzen Erdkugel beträgt 5,6 und kommt somit dem des Magneteisensteines gleich, während die in der Erdrinde weitverbreiteten Gesteine nur ein solches von durchschnittlich 2,5 besitzen. Wahrscheinlich überwiegen schwere Metalle, wie besonders das Eisen im Erdinnern, was damit im Einklang steht, daß Trümmer fremder Weltkörper, die als Meteore zu uns gelangen, öfters aus gediegenem Eisen bestehen.

Um von der Materie in den höchsten Schichten des Luftmeeres und weiter hinaus im unendlichen Weltenraum Kenntnis zu erlangen, sind wir auf die Spektralanalyse angewiesen, deren Zuverlässigkeit hinsichtlich der Erkennung der meisten Elemente an unseren irdischen Stoffen hinlänglich erprobt worden ist. Es sei daran erinnert, daß wir



in der Bunsenflamme, deren Temperatur gegen  $1800^{\circ}$  beträgt, noch  $\frac{3}{10\,000\,000}$  mg Natrium,  $\frac{1}{60\,000}$  mg Lithium,  $\frac{1}{50\,000}$  mg Thallium,  $\frac{1}{10\,000}$  mg Calcium nachweisen können an dem Auftreten der charakteristischen Spektrallinien (s. die Spektraltafeln der Alkali- und der Erdalkalimetalle). Ebenso sicher gelingt die Erkennung von Wasserstoff und der Edelgase in der Plückerschen Röhre unter dem Antrieb elektrischer Entladungen. Im Lichtbogen von etwa  $3500^{\circ}$  oder im Entladungsfunken einer Leidener Flasche von etwa  $15\,000^{\circ}$  kann man alle Metalle zwingen, ihr charakteristisches Licht mit zumeist zahlreichen Spektrallinien auszusenden.

Wo irgend im Weltenraume die Materie unter der Einwirkung hoher Temperatur oder elektrischer Entladung sich befindet, können wir ihre Natur mit Hilfe des Spektralapparates erforschen, sofern die Stärke des bis zu unserem Auge oder bis zur photographischen Platte gelangenden Lichtes zur Beobachtung hinreicht.

Auch auf die ungeheuren Entfernungen, die das Licht trotz seiner Fortpflanzungsgeschwindigkeit von  $300\,000$  km in der Sekunde erst nach Jahrtausenden zurücklegt, ändert sich die Wellenlänge der ausgesendeten Strahlen und damit die Lage der Spektrallinien nicht, ein Beweis für die absolut vollkommene Elastizität des vermittelnden Weltäthers.

Wenn freilich das leuchtende Objekt sich mit großer Geschwindigkeit von uns weg oder auf uns zu bewegt, dann macht sich, aber nur in geringem Grade, der auch in der Lehre vom Schall bekannte Dopplereffekt geltend, und zwar in dem Sinne, daß bei Annäherung der Strahlenquelle sich die Spektrallinien nach dem violetten Ende, bei Entfernung nach dem roten Ende hin verschieben. Weil aber selbst die Geschwindigkeiten der Himmelskörper nur klein sind im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit, bleiben diese Verschiebungen stets sehr geringfügig. Durch hohen Druck der leuchtenden Materie werden die Spektrallinien etwas verbreitert, wie dies gelegentlich an der Natriumdoppellinie in einem Sonnenfleck beobachtet worden ist, doch hindert auch diese Veränderung nicht die sichere Erkennung des betreffenden Elementes.

Je nach der Temperatur kann die Stärke der einzelnen Spektrallinien eines Elementes wesentlich schwanken. So ist z. B. von den Magnesiumlinien die bei  $\lambda = 448,2$  breit und intensiv im elektrischen Funken, dagegen nicht sichtbar im Spektrum des brennenden oder im Lichtbogen verdampften Magnesiums. Umgekehrt verhält sich die Magnesiumlinie  $\lambda = 435,2$ .

Alle diese Einflüsse stören nicht die Erkennung der Elemente, sondern sie lassen nur unsere Kenntnis von dem Zustand der leuchtenden Materie erweitern.

Unterwirft man nun das Nordlicht der Spektralanalyse, so beobachtet man die Linien von Wasserstoff, Helium, Neon, Argon und Stickstoff in einer Intensitätsverteilung, aus der geschlossen werden darf, daß in einer Höhe von etwa  $100$  km über dem Meere die leichten Gase



Wasserstoff und Helium die schweren Gase der tieferen Schichten bedeutend überwiegen, was ja von vornherein anzunehmen war.

Aus dem Auftreten gewisser Stickstofflinien, die man durch die positiven Kanalstrahlen, nicht aber durch Kathodenstrahlen erregen kann, schließt J. Stark, daß die Strahlen der Sonne, welche das Nordlicht hervorbringen, gleich den Kanalstrahlen aus schnell bewegten, positiv geladenen, stofflichen Teilen bestehen.

Im Spektrum der Kometen erkennt man die Bänder von Kohlenwasserstoffen und Kohlenoxyd, bisweilen auch die von Cyan und bei Annäherung an die Sonnenoberfläche auch die Natriumdoppellinie sowie einige Eisenlinien.

Das Licht der Sonne zeigt, wie Fraunhofer zuerst fand, dunkle Linien auf hellem Untergrund, und diese Umkehrung des Spektrums ist auch an den meisten Fixsternen zu beobachten. Nach dem Kirchhoffschen Satz über die Beziehung zwischen Lichtaussendungs- und Lichtaufnahmevermögen geben die dunklen Linien ebenso sichere Kunde vom Vorhandensein der betreffenden Elemente als die hellen Linien des Flammen-, Funken- oder Bogenspektrums. Doch lassen sie erkennen, daß über der leuchtenden Sonnenoberfläche kältere Dämpfe der fraglichen Stoffe lagern, durch welche das Licht teilweise, und zwar scharf auswählend, absorbiert wird (s. bei Natrium). Nach Rowland finden sich auf der Sonne mindestens 35 unserer bekannten Elemente, nämlich: Fe, Ni, Ti, Mn, Cr, Co, C, V, Si, Zr, Ce, Ca, Sc, Nd, La, Y, Nb, Mo, Pd, Mg, Na, Sr, Ba, Al, Cd, Rh, Er, Zn, Cu, Ag, Be, Ge, Sn, Pb, K, zweifelhaft sind Ir, Os, Pt, Ru, Ta, Th, W, U. Es fehlen anscheinend Sb, As, Bi, B, N, Cs, Au, In, Hg, P, Rb, Se, S, Tl. Nach Kaysér und Runge fehlen auf der Sonne K, Li, Cs, Rb, dagegen kommen N und He vor. Nur ein einziges Element, nämlich das Coronium, hat man bis jetzt nicht mit Sicherheit auf unserer Erde, sondern nur auf der Sonne beobachtet, und zwar im Lichte der Corona, das die charakteristische Linie  $\lambda = 531,7$  aufweist. Wahrscheinlich ist dieses Coronium ein spezifisch leichtes Gas, dessen Bedeutung für die Zusammensetzung der Sonnenmaterie kaum größer sein dürfte als die des Neons für unsere Erde.

Da die Sonne zu den gelben Sternen gehört, deren Temperatur in der leuchtenden Schicht auf  $6000^{\circ}$  geschätzt wird, können wir nach dem Befund der Spektralanalyse folgern, daß unsere Elemente weit oberhalb der Hitze des Lichtbogens (gegen  $3500^{\circ}$ ) beständig sind und nicht in neue, uns unbekannte Stoffe verwandelt werden.

Auf den roten Sternen von ungefähr  $2500$  bis  $3700^{\circ}$ , wie  $\alpha$  Orionis,  $\alpha$  Herculis,  $\beta$  Pegasi, sind demgemäß fremde Arten der Materie nicht zu erwarten, und in der Tat zeigt die Spektralanalyse die bekannten Metallinien, zumal von Natrium, Calcium, Eisen neben zahlreichen Bändern, die teils vom Kohlenstoff herrühren, teils auch auf Verbindungen hinweisen, die infolge der verhältnismäßig niederen Temperaturen dort schon bestehen können.



Viel heißer als die Sonne sind die weißen Fixsterne, deren Licht auf Temperaturen von ungefähr 12000° hinweist.

Hierher gehören  $\alpha$  Cygni, Vega, Sirius,  $\alpha$  Leonis,  $\gamma$  Kassiopeiae und viele andere Weltkörper.

Bei einigen findet man die Wasserstofflinien dunkel, aber stark ausgeprägt, die Heliumlinien undeutlich, dazu einige dunkle Calcium- und Eisenlinien. Bei  $\alpha$  Cygni nimmt die Stärke der Wasserstofflinien ab, dafür treten Calcium- und Eisenlinien etwas stärker hervor. Wahrscheinlich ist hier die tiefere Atmosphäre mit viel helleuchtendem Staub erfüllt, und wegen der sehr hohen Temperatur ist nur die äußerste, im wesentlichen aus den leichtesten Gasen bestehende Schicht so kühl, daß sie das aus dem Innern kommende Licht absorbieren kann.

$\gamma$  Kassiopeiae zeigt umgekehrt helle Wasserstoff- und Heliumlinien, auch kommen weiße Sterne vor, an denen man fast nur das Heliumspektrum gewahrt. Vermutlich ist hier die Schicht von Wasserstoff bzw. Helium bis in hohe Regionen hinauf so heiß oder so stark elektrisch beeinflusst, daß ihr Licht das vom Innern stammende verdeckt.

Neues lehren auch die weißen Fixsterne hinsichtlich der Frage der Umbildung von Elementen nicht. Diese, soweit sie sich überhaupt dort nachweisen lassen, sind dieselben wie auf unserer Erde.

Dagegen scheinen die Nebelflecken, die meist mehrere hundert Lichtjahre von uns entfernt sind, von anderer Natur zu sein als die uns bekannte Materie.

Das Spektrum der Nebelflecken im Orion, in den Plejaden, im Schwan usw. zeigt auf schwach erhelltem kontinuierlichen Untergrund helle Linien, die größtenteils dem Wasserstoff und dem Helium zugehören, außerdem aber meist sehr stark die Linien  $\lambda = 500,7, 495,9$  und  $372,7$ , die von keinem uns bekannten irdischen Stoff herrühren und einem oder mehreren fremden Elementen zukommen, die man Asterium oder Nebulium genannt hat.

Wie das gleichzeitige Auftreten von Wasserstoff- und Heliumlinien erkennen läßt, sind die fraglichen, uns unbekannten Stoffe spezifisch sehr leichte Gase, die auch in den äußersten Schichten der Erdatmosphäre vorkommen könnten, ohne daß wir sie bis jetzt dort nachzuweisen vermochten. Wenn man bedenkt, daß die Entdeckung von Helium, Argon, Neon, Xenon, Krypton auf unserer Erde erst vor ungefähr 25 Jahren gelang und nur der außerordentlich sorgfältigen Messung des spezifischen Gewichts vom Stickstoff zu verdanken ist, wird man zugeben, daß die Entdeckung neuer Gase in der Luft der höchsten Schichten unserer Atmosphäre noch sehr wohl zu erwarten steht, wodurch die Fremdartigkeit der Nebelmaterie beseitigt werden könnte. Immerhin läßt die bedeutende Stärke der fremden Linien schließen, daß Asterium oder Nebulium verhältnismäßig stark an der Zusammensetzung der Nebelflecken beteiligt sind.

Auffallenderweise ist in den Nebelfleckenspektren die Wasserstoff- $\beta$ -Linie die hellste, dann folgt die Wasserstoff- $\gamma$ -Linie, und die Wasserstoff- $\alpha$ -Linie ist meist gar nicht, jedenfalls nur äußerst schwach sichtbar, während in einer Plückerschen Röhre die  $\alpha$ -Linie am hellsten leuchtet, dann die  $\beta$ -Linie folgt und weiterhin die Linien nach Blau sich anschließen.



Unter der Voraussetzung, daß die Nebelflecken Stellen höchster Temperaturen entsprechen, hat Lockyer die Ansicht entwickelt, daß dort alle anderen Elemente bis auf Helium, Asterium, Nebulium und Wasserstoff aufgespalten und letzterer schon in teilweisem Zerfall begriffen sei. Man hätte demnach in den Nebelflecken die Urmaterie zu erblicken, durch deren Kondensation die übrigen Elemente hervorgehen können, sobald die Temperatur sinkt.

Neuerdings hat man aber nachgewiesen (Ebert und Scheiner), daß die geringe Intensität der Wasserstoff- $\alpha$ -Linie im Nebelflecken-spektrum nur subjektiv in unserem Auge begründet ist, indem die für normale Augen bei großer Lichtstärke im Gelb gelegene Maximal-empfindlichkeit des Auges mit abnehmender Helligkeit sich einer im Grün gelegenen Stelle des Spektrums nähert. Die Temperatur in den Nebelflecken wird im Gegensatz zur früheren Annahme gegenwärtig sehr tief, etwa gleich der des Weltenraumes, geschätzt, und die Gasdichtigkeit muß eine über alle Vorstellung geringe, jedenfalls viel tausendmal geringere sein als in der Plückerschen Entladungsröhre. Die Lichterregung ist an sich infolge der starken Verdünnung überaus schwach; sie kommt nur durch die enorme Tiefenerstreckung der leuchtenden Schichten, die nach vielen Millionen von Kilometern zählen muß, zur Sichtbarkeit. Als Ursache der Lichterregung ist nicht hohe Temperatur, sondern das Eindringen von elektrisch geladenen Staubteilchen in die dünnen, sehr kalten Gase anzunehmen.

Damit fällt Lockyers Annahme einer Elementzerlegung als irrig fort, und als neu bleibt nur das Vorkommen von einem oder zwei sonst unbekannten, spezifisch leichten Gasen in den Nebelflecken übrig.

Im großen und ganzen zeigt uns die Spektralanalyse, daß die Materie auch auf den fernsten Weltkörpern aus den uns bekannten irdischen Elementen besteht und daß diese unter den verschiedenartigsten Verhältnissen von Temperatur, Druck und elektrischer Spannung oder Entladung wenn nicht absolut, so doch während endlicher Zeiträume beständig sind.

Wenn irgendwo im Weltenraume, woher noch Licht zu uns gelangt, eine Neubildung oder Umwandlung unserer Dauerelemente stattfindet, so geschieht dies jedenfalls so langsam und unauffällig, daß wir nicht erwarten können, mit unseren beschränkten Hilfsmitteln und in den für uns maßgebenden Zeiten schaffend eingreifen zu können. Ist es ja doch auch nicht gelungen, den Wandlungsprozeß der Radioelemente irgendwie zu beeinflussen.

Die Gleichartigkeit der Materie auf den verschiedensten, weit entfernten Weltkörpern wird durch einen zwar langsamen, aber im Laufe der ungeheuren Zeiträume, seit denen unser Weltensystem besteht, dennoch wirksamen stofflichen Austausch gefördert.

Die Meteoriten können als Musterkarten der in allen möglichen Fernen des Weltenraumes gesammelten Materie betrachtet werden. Durch diese Sendungen erhalten wir auch Kunde von der weltweiten



Verbreitung der Nichtmetalle, welche die Spektralanalyse nicht so sicher als die Metalle anzuzeigen vermag. Als wichtigste Stoffe der auf unserer Erde niedergefallenen Meteore sind analytisch bestimmt worden: Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom, Calcium, Magnesium, Aluminium, Natrium, Silicium, Arsen, Phosphor, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Wasserstoff, Argon und Helium. Da jährlich gegen 20000 t Meteore auf unsere Erde gelangen, ist diese stoffliche Bereicherung unseres Planeten mit der Materie anderer Weltgegenden groß genug, um einen allmählichen Ausgleich in der Zusammensetzung der Oberfläche zu bewirken.

Auf die Sonne dürften jährlich gegen 300 Milliarden Tonnen als Meteore niedergehen und damit den Elementenbestand unseres Zentralkörpers aus dem Weltenraum ergänzen. Vielleicht noch wirksamer hinsichtlich des Austausches von Materie ist der Strahlungsdruck. Durch die Energie der Lichtstrahlung können nämlich kleine und spezifisch leichte Teilchen von der Lichtquelle fortgestoßen werden. Diese Forderung der elektromagnetischen Lichttheorie von Maxwell läßt sich experimentell bestätigen, wenn man kleine Rußbällchen, wie sie beim Erhitzen von Bärlappsporen hinterbleiben, in einer luftleeren Röhre der Strahlung einer Bogenlampe aussetzt. Sie können dann entgegen der Schwerkraft von den Lichtstrahlen fortgestoßen werden.

Arrhenius schreibt in seinem sehr anziehend geschriebenen Buch „Werden der Welten“ dem Strahlungsdruck eine sehr bedeutende Rolle für den stofflichen Ausgleich fernster Gestirne zu und berechnet, daß von der Sonne jährlich gegen 300 Milliarden Tonnen Materie in den Weltenraum geschleudert werden, etwa gleich viel, als durch die einfallenden Meteore wieder zugeführt wird.



## Sachregister.

- Abraumsalze** 396.  
**Absorption**, selektive 491, 500.  
**Acetaldehyd**, Darstellung aus Acetylen 337.  
**Acetyl-aceton** 475, 494.  
 — -acetonate 475, 485, 494; Struktur 683.  
**Acetylen** 332—338.  
 — -brenner 334.  
 — -explosionen 336.  
 — -ruß 34, 287, 337.  
 — -silber 338, 542.  
 — -teer 337.  
 — -tetrachlorid 337.  
**Acetylide** 338.  
**Achat** 344.  
 — -mandeln 344.  
**Achesongraphit** 280.  
**Acidum muriaticum** 184.  
 — nitricum 101.  
 — phosphoricum 245.  
**Ac...** s. a. **Ak...**, **Az...**  
**Adsorption** 284—286.  
**Aethiops martialis** 611.  
**Akkumulator**, Bleiakku-  
 mulator 563; Akkumu-  
 lator nach Edison 625.  
**Akkumulatoren-säure** 163.  
**Aktinium** 697.  
**Aktiver Sauerstoff** s. **Ozon**.  
**Aktivieren** von Aluminium 479; **Magnesium** 446.  
**Aktivität**, induzierte 695.  
**Akzeptor** 76, 498.  
**Alabaster** 460.  
**Alaune** 482—484.  
**Alaun-schiefer** 482.  
 — -stein 483.  
**Albit** 420.  
**Alchemie** 3—6, 699.  
**Aldebaranium** 500.  
**Aldehyd** 577.  
**Alexandrit** 473.  
**Algarotpulver** 272.  
**Alkali**, mildes, kaustisches 94, 95, 413.  
 —, Namenerklärung, flüch-  
 tiges, fixes, minerales,  
 vegetabiles 94, 395.  
 — -metalle 394—443; All-  
 gemeines 394; **Spektra**  
 394; Polyhalogenide,  
 Wertigkeit 440.  
 — -metrie 404—406; vgl.  
 auch **Maßanalyse**.  
**Alkalische Reaktion** 94,  
 404.  
**Alkoholate** 58.  
**Allemontit** 256, 268.  
**Allotrope Modifikationen**  
 256.  
**Aluminate** 481.  
**Aluminat** 482.  
**Aluminium** 475—490, akti-  
 viertes 479; Darstellung  
 des Metalls 476; Kon-  
 stanten, Vorkommen  
 475.  
 — -acetylacetonat 485.  
 — -bromid 485; katalyt.  
 Wirkung 209.  
 — -bronze 477, 528.  
 — -carbid 322, 480.  
 — -chlorid 484.  
 — -feile als Reduktions-  
 mittel 227.  
 — -fluorid 484.  
 — -hydroxyd 481.  
 — -jodid 485.  
 — -nitrid 91, 479.  
 — -oxalat 485.  
**Aluminium-oxalsäure** 485.  
 — -oxyd 480.  
 — -phosphat 485.  
 — -phosphid 485.  
 — -silicate 485.  
 — -sulfat 482.  
 — -sulfid, -sulfür 485.  
**Alundum** 478.  
**Alunit** 483.  
**Amalgamationsverfahren**  
 536, 546.  
**Amalgame** 403.  
**Ameisensäure** 308—310.  
**Amethyst** 344.  
**Amidoameisensäure** 316.  
**p-Amidobenzoessäureester**  
 121.  
**Amido-gruppe** 98.  
 — -guanidin 132.  
 — -essigsäureester 132.  
 — -methandisulfosäure  
 132.  
**1-8-Amidonaphthol-4-6-di-**  
**sulfosäure** 121.  
**Amido-schweflige Säure**  
 176.  
 — -sulfonsäure 175.  
**Amino-** siehe **Amido-**.  
**Ammine** vgl. **Amminsalze**.  
**Amminoprussidnatrium**  
 304.  
**Amminsalze** 529, 530, 543,  
 551, 576, 580, 632—635,  
 641, 642, 645, 676—682  
 (Struktur).  
**Ammoniak** 87—100; Bil-  
 dungswärme 90; Brenn-  
 barkeit 98—100, 129;  
 Darstellung 88 — 91;  
 Darstellung mittels **Alu-**  
**miniumnitrid** 91, 480,



- Baryum 469, Calcium-  
 cyanamid 91, elektri-  
 scher Entladungen 89,  
 aus Steinkohle 88, 283,  
 Titanitrid 361; Dielek-  
 trizitätskonstante 92;  
 Löslichkeit in Wasser  
 93; Nachweis 97; Phy-  
 sikalische Konstanten  
 87; Vorkommen 88;  
 Ionisation wässerigen A.  
 95.  
 Ammoniakate von Metallen  
 424.  
 Ammonium 416; kohlen-  
 saures, salpetersaures,  
 salpetrigsaures, schwe-  
 felsaures 419.  
 — -amalgam 417.  
 — -azid 137.  
 — -bicarbonat 419.  
 — -bichromat 577.  
 — -carbonat 324, 418.  
 — —, anodische Oxydation  
 100.  
 — —, Bindung an Gips  
 461.  
 — -chlorat 206.  
 — -chlorid 417.  
 — -cyanat 315.  
 — -hydrofluorid 223.  
 — -hydroperoxyd 76.  
 — -hydroxyd 95, 96, 416,  
 417.  
 — -magnesium-arseniat  
 262.  
 — — -phosphat 451.  
 — -metavanadinat 569.  
 — -molybdat 581.  
 — -nitrat 111, 419; Ver-  
 wendung zu Sicherheits-  
 sprengstoffen 667; Zer-  
 fall 111, 667.  
 — -nitrit 419; Zerfall 85,  
 119.  
 — -oxyd 417.  
 — -perchlorat 206.  
 — -persulfat 166.  
 — -phosphormolybdat 248,  
 582.  
 — -plumbichlorid 564.  
 — -salpeter siehe Ammo-  
 niumnitrat.  
 — -salze 96, 416—420.  
 — -sesquicarbonat 418.  
 — -sulfat 419.  
 Ammonium-sulfide 420.  
 — -sulfomolybdat 585.  
 — -thiosulfat 420.  
 Ammonsalze siehe Ammo-  
 niumsalze.  
 Amphoterer Verhalten 271,  
 482, 511.  
 Analcim 490.  
 Anatas 361.  
 Andalusit 485.  
 Anglesit 556, 560.  
 Anhydrit 109, 155.  
 Anhydrit 138, 156, 396,  
 460.  
 Anlagerungsverbindungen  
 518, vgl. auch 673—698,  
 neuere anorganische  
 Strukturlehre, sowie  
 Komplexverbindungen.  
 Anodenschlamm 537.  
 Anthracen 326.  
 Anthrazit 288.  
 Antichlor 170, 189.  
 Antidotum arsenici 259,  
 612.  
 Antimon 268—275; Dar-  
 stellung 269; Konstan-  
 ten 268; Modifikationen  
 (metallisches, gelbes,  
 labiles) 270; Verbindun-  
 gen mit O 270—272,  
 mit F, Cl, Br, J 272,  
 273, mit S 274, 275,  
 mit H 275.  
 — -acetat 271.  
 — -butter 272.  
 — -glanz 269.  
 — -hydroxyd 271.  
 Antimonige Säure 270.  
 Antimonite 271.  
 Antimonnickelkies 623.  
 Antimonnitrat 271.  
 Antimonoxalate 271.  
 Antimonoxychlorid 272.  
 Antimonoxysulfid 274.  
 Antimonpentabromid 273.  
 Antimonpentachlorid 273.  
 Antimonpentafluorid 273.  
 Antimonpentasulfid 274.  
 Antimonpentoxyd 271.  
 Antimonrubin 274.  
 Antimonspiegel 267.  
 Antimonsulfat 271.  
 Antimontetroxyd 271.  
 Antimontribromid 273.  
 Antimontrichlorid 272.  
 Antimontrifluorid 273.  
 Antimontrijodid 273.  
 Antimontrioxyd 270.  
 Antimontrisulfid 274.  
 Antimonwasserstoff 275.  
 Antimonylsalze 271.  
 Antimonzinnobor 274.  
 Apatit 219, 224, 354, 465.  
 Aqua acuta 102; chlorata  
 186; dissolutiva, fortis  
 102.  
 Aquamarin 473.  
 Äquivalentgewicht 46, 47,  
 192, 406.  
 Aragonit 463.  
 Arbeitsäquivalent, mecha-  
 nisches 295.  
 Arbor Dianae 542.  
 Argentit 536.  
 Argon 651—653.  
 Argyrodit 359.  
 Armstrongsche Mi-  
 schung 409.  
 Arnolds Reagens 82.  
 Arsen 256—268; Bestim-  
 mung, maßanalytische  
 261; Darstellung des  
 Metalls 256; gelbes,  
 graues 256, 257; Nach-  
 weis 257, 260, 261, 267,  
 268, in roher Salzsäure  
 193; physikal. Konst.,  
 Vorkommen 256; Ver-  
 bindungen mit O 258  
 —262, mit S 262—264,  
 mit Cl, Br, J, F 265,  
 266, mit H 266—268.  
 — -bijodid 265.  
 Arsenige Säure siehe auch  
 Arsenik.  
 — —, Stärke 260.  
 Arsenik 258—261; Gegen-  
 gift gegen 259, 612;  
 maßanalytische Bestim-  
 mung 261; physiologi-  
 sche Wirkung 258.  
 — als Kontaktgift 154.  
 — -blüte 258.  
 — -glas 263.  
 — -vergiftungen 259.  
 Arsenkies 256.  
 Arsenmolybdänsaures Am-  
 monium 262.  
 Arsennickelkies 623.  
 Arsenolith 258.  
 Arsenpentachlorid 265.



- Arsenpentafluorid 265.  
 Arsenpentasulfid 264.  
 Arsenpentoxyd 261.  
 Arsensäure 261.  
 Arsenspiegel 267.  
 Arsensulfide 262.  
 Arsentribromid 265.  
 Arsenrichlorid 265.  
 Arsentrifluorid 265.  
 Arsenrijodid 265.  
 Arsenrioxyd siehe Arsenik.  
 Arsenrisulfid 263.  
 Arsenwasserstoff 266.  
 —, Reinigung des Wasser-  
 stoffs vom A. 33.  
 Asbest 444.  
 Äschynit 361.  
 Assimilation 296.  
 — des Stickstoffs 86.  
 Assoziation 221.  
 Asterium 713.  
 Atakanit 444.  
 Atakamit 524, **533**.  
 Äthan 325.  
 Äthanolquecksilbersalze  
 327.  
 Äthansulfonsäure 152.  
 Äthenquecksilbersalze 327.  
 Ätherate 58.  
 Äthyl-alkohol, Darstellung  
 aus Acetylen 337.  
 — -arsin 268.  
 — -ätherquecksilbersalze  
 327.  
 Äthylen 326—328.  
 — -bromid, -chlorid 327.  
 Äthylnitrit 119, 135.  
 Äthylschwefelsäure 327.  
 Äthylthiokohlensaures Ka-  
 lium 319.  
 Äthylsulfat 155.  
 Atmung 23.  
 Atome, absolute Größe 30;  
 Bau 700—709; Lehre  
 von den A. 28—31;  
 Sichtbarmachung 686  
 —688.  
 Atomgewichte d. Elemente  
 (Tabelle) 10.  
 —, Ableitung 45; Theorie  
 707—709.  
 Atom-gewichtsbestimmung  
 408; nach dem Gesetz  
 von Dulong u. Petit  
 375.  
 — -modell nach Bohr 702.
- Atom-theorie 6, **28—31**.  
 — -veränderung, Energie  
 699.  
 — -volumina in Abhängig-  
 keit vom Atomgewicht  
 387.  
 — -volumen 386.  
 — — und elektrische La-  
 dung 386.  
 — -wärme 376.  
 Atoxyl 259.  
 Ätz-baryt 470.  
 — -druck 169, 458, 554.  
 — -kali 400—405; vgl. auch  
 Kaliumhydroxyd.  
 — -kalk 457.  
 — -natron 426.  
 Auerlicht 495—497.  
 Auerstrümpfe 495—497.  
 Aufschließen mit Kalium-  
 bisulfat 416; von Sili-  
 caten 222.  
 Augit 348, 475.  
 Augustin-Prozeß 537.  
 Aurichalcit 527.  
 Auriopigment 256, 263.  
 Aurisalze, Aurosätze, Au-  
 rate 549—551.  
 Ausäthern 213.  
 Aussalzen 430.  
 Ausströmungsgeschwin-  
 digkeit der Gase 35  
 (Bestimmung), 49, 650.  
 Autogenes Schneiden,  
 Schweißen 39, 335.  
 Autokatalyse 200, 311.  
 Autoxydation **76, 77**, 498.  
 Autoxydator 76.  
 Avanturin 344.  
 Avogadros Hypothese **44**,  
 89, 240, **352**.  
 Axinit 366.  
 Azide 186.  
 Azidosulfonsäure 176.  
 Azine 134.  
 Azoisimid 136.  
 Azofarbstoffe 121.  
 Azote ist Stickstoff.  
 Azotometer 300.  
 Azurit 532.  
 Az... siehe auch Ac...
- B**almer-Rydbergsche  
 Formel 702.  
 Bandenspektrum 123.  
 Bankazinn 552.
- Barytwasser 470.  
 Baryum und Verbindungen  
 469—473.  
 — -carbid 473.  
 — -carbonat 473.  
 — -chlorat 472.  
 — -chlorid 471.  
 — -cyanamid 473.  
 — -cyanid 473.  
 — -hydrid 469.  
 — -hydroxyd 470.  
 — -nitrat 472.  
 — -nitrid 469.  
 — -oxyd 469.  
 — -peroxyd 470.  
 — -platincyannür **641**, 689.  
 — -seleniat 180.  
 — -sulfat 472.  
 — -sulfit 152.  
 — -tellurat 183.  
 Base, Basis, basische Re-  
 aktion 96, 97.  
 Basische Salze, Struktur  
 517, 518.  
 Baumé-Grade 160, 161.  
 Bauxit 475.  
 — -steine 488.  
 Beizen von Zeug 482, 576.  
 Beleuchtungsmittel 328,  
 335, 495, 496; Energie-  
 verbrauch 335, 495;  
 Wirkungsgrad in Ta-  
 belle 335.  
 Benzalazin 134.  
 Benzin 325.  
 Benzol 326; Bildung aus  
 Acetylen 337; Produk-  
 tion 283.  
 — -hexacarbonsäure 281,  
 317.  
 — -sulfonsäure 152, **173**,  
 326.  
 Bergblau 529.  
 Bergkristall 344.  
 Berkefeld-Filter 54.  
 Berlinerblau 619.  
 Beryll 473.  
 Beryllium und Verbindun-  
 gen 473—475.  
 Bessemerbirne 607 (Abb).  
 Bessemer-Thomas-  
 Prozeß 607.  
 Bettendorfsche Arsen-  
 probe 261.  
 Bicarbonate 300.  
 Bichromate 578.



- Bildungswärme 90.  
 Bindung, chemische 28;  
   Theorie 704—707; vgl.  
   auch Strukturlehre,  
   neuere anorganische  
   673—684.  
 Biotit 347.  
 Birkeland-Ofen 128.  
 Bisdiaoessigester 132.  
 Biskuit 488.  
 Bismutum subnitricum,  
   subgallicum 567.  
 Bisulfate 163.  
 Bisulfite 150, 152.  
 Bitter-erde 447.  
   — -salz 450.  
 Blanc fixe 472.  
 Blättererz 180, 545.  
 Blausäure 311, 312.  
 Blei 556—565; Gewinnung,  
   Eigenschaften 557; Gift-  
   wirkungen 558; kol-  
   loides 559; Konstanten  
   556; Verwendung 558;  
   Vorkommen 556; Uran-  
   blei, Atomgewicht 697.  
   —, vgl. auch Plumbo-  
   Plumbi-  
   — -acetat 561.  
   — -akkumulator 563.  
   — -arsenit 260.  
   — -azid 137, 662, 665.  
   — -baum 557.  
   — -block nach Trauzl  
   557, **664** (Abb.).  
   — -carbonat 561.  
   — -chlorid 562.  
   — -chlorit 202.  
   — -chromat 560.  
   — -dioxyd 562.  
   — -disulfat 564.  
   — -essig 561.  
   — -glanz 556.  
   — -glätte 559.  
   — -hydroxyd 559.  
   — -jodid 562.  
   — — -Jodkalium-Papier  
   **70**, 562.  
   — -kammerkristalle 159,  
   164.  
   — — -prozeß 157—160.  
   — — -schlamm 177, 505.  
   — -nitrat 560.  
   — -oxyd 559.  
   — -papier 146.  
   — -salpeter 560.  
 Blei-schwamm 557.  
   — -stifte 280.  
   — -suboxyd 559.  
   — -sulfat 560.  
   — -sulfid 559.  
   — -sulfit 152.  
   — -tetra-acetat 564.  
   — — -chlorid 564.  
   — — -phenyl 446.  
   — -vergiftung 558.  
   — -vitriol 556, 560.  
   — -weiß 561.  
   — -zucker 561.  
 Bleichmittel, Bleicherei 82,  
   150, 188, 189, 426, 431,  
   458.  
 Blenden 138.  
 Bleuceleste 627.  
 Blicksilber 536.  
 Blitzlicht 339, 445.  
 Blödit 421.  
 Blomstrandin 492.  
 Blutlaugensalz, gelbes 302,  
   **618**; rotes 619.  
 Blutstein 611.  
 Bodenkörper **429, 430, 436,**  
   **437**.  
 Bogheadkohlen 290.  
 Bohnerze 612.  
 Bohrs Atommodell  
   702.  
 Boltzmannsches Gesetz  
   vgl. Stefan-Boltz-  
   mannsches Gesetz.  
 Bor 366—372; elementares  
   Bor 367; Verbindungen  
   368—372.  
 Boracit 366.  
 Boramid 370.  
 Borane sind Borwasser-  
   stoffverbindungen.  
 Borax 366, **369**.  
 Boraxperle 369.  
 Borcarbid 370.  
 Borfluorid 370.  
 Borfluorwasserstoffsäure  
   222, **370**.  
 Borimid 370.  
 Boronatrocalcit 366.  
 Borsäure 368—370.  
   — -anhydrid 369.  
   — -ester 368.  
 Borstickstoff 370.  
 Borsulfid 370.  
 Bortrichlorid 370.  
 Bortrifluorid 370.  
 Borwasserstoffverbindun-  
   gen 371, 372; Bor-  
   wasserstoff, Struktur  
   391.  
 Borylphosphat 369.  
 Bournonit 268, 556.  
 Bouteillenstein 467.  
 Boyle-Mariottesches  
   Gesetz 44.  
 Brauneisenerz 602, 612.  
 Braunit 591, 594, 596.  
 Braunkohle 290.  
 Braunschweiger Grün 534.  
 Braunstein 184, **591, 595**.  
 Brechweinstein 271.  
 Bremerblau 529.  
 Brennen von Gips 460;  
   von Kalkstein 454,  
   455.  
 Brennstoffe, Heizwert 22,  
   295.  
 Brennstoffelement 296.  
 Brewsterit 467.  
 Brisanz, brisante Spreng-  
   stoffe 664; Messung im  
   Bleiblock 664.  
 Britanniametall 269, 553.  
 Bröggerit 589.  
 Brom 207—210.  
   — -eisen 207, 410.  
   — -hydrat 208.  
   — -kalium 410.  
   — —, Zusatz bei der Arsen-  
   destillation 265.  
   — -karnallit 207.  
   — -metalle s. auch unter  
   Metallbromide.  
   — -phosphonium 236.  
   — -säure 210.  
   — -silber 543.  
   — -trifluorid 220.  
 Bromum solidificatum **207,**  
   **346**.  
 Bromwasser 208, 210.  
   — -stoff 208, 209.  
 Bronze 525, 527.  
 Brookit 361.  
 Brucin 106.  
 Brünieren von Eisen **272**.  
 Bullrichs Salz 434.  
 Busenbrenner 330.  
 Buntkupfererz 524, **535**.  
 Bunzlauer Braun 362.  
 Büretten 405.  
 Butan 325.  
 Butyrum antimonii 272.



- Cadmium** 513.  
**Calcaria chlorata** 458.  
**Calcinierte Soda** 432.  
**Calcium** 451—467.  
 — -amid 454.  
 — -ammonium 453.  
 — -bicarbonat 463.  
 — -bisulfit 150, 461.  
 — -carbid 332, **452**.  
 — -carbonat 463.  
 — -chlorid 458.  
 — -cyanamid 91, **453**, 652.  
 — -fluorid 459.  
 — -hydrid 32, 37, **454**.  
 — -hydroxyd 457.  
 — -hypochlorit 459.  
 — -metall 453.  
 — -nitrat 101, 128, 414, **465**.  
 — -nitrid 453.  
 — -orthophlumbat 565.  
 — -oxalat **311**, 457.  
 — -oxyd 454.  
 — -permanganat 599.  
 — -peroxyd 471.  
 — -phosphat 225, **465**.  
 — -phosphid 454.  
 — -polysulfide 463.  
 — -silicate 465.  
 — -silicid 341.  
 — -sulfat 460.  
 — -sulfhydrat 462.  
 — -sulfid 461.  
 — -sulfit 461.  
 — -thiosulfat 433.  
**Caliche** 434.  
**Calorie** 22.  
**Caput mortuum** 612.  
**Carbamin-säure** 316.  
 — -saures Ammonium 418.  
**Carbide** 332.  
**Carbodicarbonyl** 316.  
**Carbonados** 276.  
**Carbonate** 299.  
**Carbonyl-ferrocyanokali** 621.  
 — -verbindungen v. Eisen 622; Nickel 624; Kobalt 628.  
**Carborundum** 341.  
**Carnallit** 396, **407**, 444.  
**Carosche Säure** 80, **166**.  
**Cäsium und Verbindungen** 439.  
**Cassiopeium** 500.
- Cassiuscher Goldpurpur** 548.  
**Celtium** 500.  
**Cereisen** 497.  
**Cerit** 492.  
**Ceriterden** 492.  
**Cerium und Verbindungen** 497, 498.  
**Ceriumstahl** 236.  
**Cerussit** 556, 561.  
**Chalcedon** 344.  
**Chalkopyrit** 524.  
**Chamäleon, mineral.** 598.  
**Chemolumineszenz** 230.  
**Chilesalpeter** 434; **Gehalt an Perchlorat** 410.  
**Chloanthit** 256, 623, 644.  
**Chlor** 184—206; elementares 184—189; Verbindungen 189—206; Darstellung **184**, **185**, 401, 449, 459, 533; Konstanten 184, 186; physiolog. Wirkung 185; Produktion in Deutschland 185; Vorkommen 184.  
 — -amidosulfonsäure 176.  
 — -amin 133, 195.  
 — -ammonium 417.  
**Chlorate** 198—201; analytische Bestimmung 201.  
**Chlorat-lösungen, Aktivierung durch Osmium** **201**, 647.  
 — -pulver 659.  
 — -sprengstoffe 666, 667.  
**Chlorazid** 137, **195**.  
**Chlorbaryum** 471.  
**Chlorcalcium** 458.  
**Chlordioxyd** 201.  
**Chlorheptoxyd** 203.  
**Chlorhydrat** 186.  
**Chlorhydrine** 198.  
**Chloride d. seltenen Erden, Darstellung** 494.  
 — , **Nachweis** 192.  
**Chlorierung von Benzol, Toluol, Essigsäure** 188.  
**Chlorige Säure** 202.  
**Chlorite** 202.  
**Chlorjod** 217.  
**Chlorkalium** 407.  
**Chlorkalk** 185, **458**.  
**Chlorknallgas** 187.  
**Chlormagnesium siehe Magnesiumchlorid.**
- Chlormetalle siehe auch Metallechloride.**  
**Chlormethyl** 323.  
**Chlormonoxyd** 198.  
**Chlornatrium** 427; **Kristallstruktur** 686.  
**Chloroform** 323.  
**Chlorphosphonium** 236.  
**Chlorphosphorstickstoff** 254.  
**Chlorpyrosulfonsaures Natrium** 173.  
**Chlorsäure und Salze** 198—201.  
**Chlorsaures Kalium** 199; **407—409**.  
**Chlorsilber** 542.  
**Chlorstickstoff** 194.  
**Chlorsulfonsäure** 173.  
**Chlorwasser** 186.  
**Chlorwasserstoff** 189—193; Bildungswärme 187; Darstellung 189, 190, 448; Löslichkeit in Wasser 190; physiologische Bedeutung 189; physikal. Konst. 189; Prozentgehalt und spez. Gew. von Salzsäure 191; Verhalten 190; Vorkommen 189; Chlorwasserstoff - Flamme 188.  
**Chlorzink** 511; -ammoniak 511.  
**Chlorzinkjodlösung** 525.  
**Chrom** 572—580; Vorkommen, Verwendung 572, 573; metallisches 573; Verbindungen 574—580.  
 — -alaun 574.  
 — -amalgam 573.  
**Chromate** 578.  
**Chromchlorür** 576.  
**Chromisenstein** 573.  
**Chromgelb** 560.  
**Chromgrün** 574.  
**Chromi-chlorid, Hydrate** 575; wasserfreies 576.  
 — -hydroxyd 574.  
 — -amminsalze 576.  
 — -fluorid 576.  
 — -oxyd 574.  
 — -salze 575, 576.  
**Chromit** 573.  
**Chromite** 574.



- Chromleder 575.  
 Chromo-acetat 577.  
 — -formiat 577.  
 — -malonat 577.  
 — -salze 576.  
 — -tropsäure 362.  
 Chromrot 560.  
 Chromsäure 577; Regenerierung 578.  
 Chromsäureanhydrid 577.  
 Chromsäureelemente 577.  
 Chromseifenlager 573.  
 Chromtrioxyd 577.  
 Chromylchlorid 580.  
 Chrysoberyll 473, 475.  
 Chrysokoll 533.  
 Chrysolith, böhmischer 465.  
 Chrysopras 344.  
 Citrin 344.  
 Claudetit 258.  
 Cleveit 589, 651.  
 Coeruleum 627.  
 Colcothar 612.  
 Cölestin 467.  
 Columbit 570.  
 Coronium 712.  
 Cossas Salz 641.  
 Cremor tartari 414.  
 Cristobalit 347.  
 Crookesit 177, 505.  
 Cuivre poli 528.  
 Cupri-amminooxyd 529.  
 — -carbonat 532.  
 — -chlorid 533.  
 — -hydroxyd 529.  
 — -nitrat 532.  
 — -oxyd 528.  
 — -silicate 533.  
 — -sulfat 530.  
 — -sulfid 535.  
 Cuprit 449, 524.  
 Cuprerverbindungen 528—534.  
 Cupro-acetylid 338, 535.  
 — -ammoniumtetrasulfid 147.  
 — -chlorid 534.  
 — -jodid 535.  
 — -nitride 635.  
 — -oxyd 534.  
 — -rhodanid 535.  
 — -sulfid 535.  
 — -sulfit 534.  
 — -verbindungen 534, 535.  
 Curcumapapier, Färbung mit Borsäure 368.  
 Cyan **313**, 521.  
 — -amidnatrium 312, 425;  
 — -calcium siehe Calciumcyanamid.  
 — -azid 137.  
 Cyanidlaugerei 412, 537, 546.  
 Cyankalium 312, **411**; als Reduktionsmittel 260, **412**; ältere Darstellung 312, 618.  
 Cyankaliumschmelze 412.  
 Cyanmelid 316.  
 Cyannatrium 312, 411, 425.  
 Cyansäure 315.  
 Cyanursäure 316.  
 Cyanwasserstoff siehe Blausäure.  
 Cyklohexan 326.  
**Dampfdichte** 47—49; Bestimmung nach A. W. Hofmann 47, Dumas 47, 48, nach V. Meyer 48, 49.  
 Danburit 366.  
 Daniell-Element 531.  
 — -scher Hahn 38, 39.  
 Datolith 366.  
 Deacon-Prozeß **185**, 533.  
 Deflagration 662.  
 Denaturieren von Kochsalz 428.  
 Dermatol 567.  
 Dessauberbrenner 330.  
 Detonation 663.  
 Detonatoren 666.  
 Devardasche Legierung 106.  
 Dialysator 349, 350.  
 Dialyse 349, 350.  
 Diamant 276—279; Kristallstruktur 688.  
 Diaphragmenverfahren 402.  
 Diaspor 475, **481**.  
 Diazo-amidoguanidin-nitrat 135.  
 — -essigester 132.  
 — -gruppe 120.  
 Diazonium-salz 117.  
 — -perchlorat 206.  
 Dicarbonylkohlenstoff 316.  
 Dichloräthylen 337.  
 Dicyandiamidinnickel 626; Farbe und Struktur 685.  
 Didym 501.  
 Dielektrizitätskonstanten **57**, 62, 186.  
 Diffusion, Trennung durch 240, **418**, 650.  
 Diffusionsgeschwindigkeit von Gasen 36, 418, 650; vgl. auch Ausströmungsgeschwindigkeit.  
 Dimethyl-glyoximnickel 627; Farbe u. Struktur 683.  
 — -pyron 205.  
 Dinitrodiazobenzolimid 135.  
 Dioptas 533.  
 Dioxydiaminoarsenobenzol 259.  
 Diphenyl-amin 106.  
 — -jodonium-hydroxyd 217.  
 — -salze 506.  
 Disiliciumhexachlorid 353.  
 Dissoziation 68, 145, 161, 172, 178, 184, 210, **214**, **215**, 227, **240**, **241**, 296, 417, 454, 523.  
 —, elektrolytische 62, **95**, **108**, 162, 192, 247, 368, **377**, **378**, **392**, 394, 404, 427, 519, 521.  
 — —, Zurückdrängung u. Verminderung der Löslichkeit **429**, **430**, 471.  
 Dissoziationsdruck 413, 431, 454, 470, 540, 565.  
 Dissoziationsgleichgewicht 429, 430.  
 Dissoziationswärme von Molekülen 51, 324.  
 Dissozierende Wirkung v. Schwefeldioxyd 150; des Wassers 57.  
 Disthen 485.  
 Disulfide 147.  
 Disulfosäure siehe Dithionsäure 170.  
 Dithioimdblei 174.  
 Dithionsäure 170.  
 Dolomit 300, **450**.  
 Doppelspat 463.  
 Dopplereffekt 711.  
 Drummonds Kalklicht 39.



- Drusen 464.  
 Dulong u. Petit, Gesetz von **374**, 399, 422, 474.  
 Düngung, künstliche 88, **397**, 465.  
 Durchsichtigkeit u. Mangel an Leitfähigkeit 279, **374**.  
 Dynamit 669.  
 Dysprosium 502.  
**Eau de Javelle** 197.  
 Edel-erden siehe Erden, seltene.  
 — -gase 649—653.  
 — -steine, künstliche 480.  
 Edersche Flüssigkeit 310.  
 Edisonit 361.  
 Einlagerungsverbindungen 518; vgl. auch Strukturlehre, neuere anorganische, Komplexverbindungen.  
 Eis 54, **63—65**.  
 Eisen 600—622; Darstellung und physikalische Eigenschaften 602—605; chemische Eigenschaften und Verbindungen 609—622; technisch wichtige Eisensorten 605—609; Produktion 605; Vorkommen 602, 602.  
 — siehe auch Ferri-, Ferro-.  
 — acetat 616.  
 — ammonalaun 615.  
 — carbonat 616.  
 — carbonyl 622.  
 — chlorid, -chlorür 617.  
 — cyanverbindungen 618.  
 — dinitrosothiosulfate 622.  
 — glanz 602.  
 — halogenide 617.  
 — hammerschlag 609, 610.  
 — kies 138, **140**, 149, 602, **613**.  
 — jodür 617.  
 — meteor 601.  
 — ocker 612, 616.  
 — oolith 612.  
 — oxalat 616.  
 — -entwickler 616.  
 — -oxyde 610—613.  
 — -oxyduloxyd 610.  
 Eisenphosphat 615.  
 — -rhodanverbindungen 618.  
 — -rost 612.  
 — -salze 614—619.  
 — -säuerlinge 616.  
 — -saure Salze 612.  
 — -schwarz 611.  
 — -spat 616.  
 — -stickoxydverbindungen 622.  
 — -sulfat 614, 615.  
 — -sulfide 613, 614.  
 — -tinten 615.  
 — -titration 614.  
 — -vitriol 614.  
 Eisstein 219, 476.  
 Eka-aluminium 393, **504**.  
 — -bor 393, 499.  
 — -silicium **359**, 393.  
 Elektroaffinität **377**, 381, 385, 441, 521, 684.  
 — und Atomvolumen 386.  
 Elektrolyse des Wassers 43.  
 Elektrolyteisen 602; -kupfer 526; -zink 508.  
 Elektromotorische Kraft, Berechnung 531.  
 Elektronen 379.  
 Elementbegriff, Definition **8**, **9**, 26, 27, **28**, **698—700**.  
 Elemente, Allgemeines 8 —11; Atomgewichte in Tabelle 10; Atomvolumina u. Atomgewichte (Kurve) 387; Bau der Atome 700—709; Beständigkeit 699, 700; Definition 8, 9, 26—28, 698—700; Gesetzmäßigkeit der Schmelzpunkte u. a. Konstanten 392; periodisches System 388 —393; Umwandlung 692—700; Verbreitung außerhalb der Erdoberfläche 710; Voraussagung 393; Vorkommen auf anderen Weltkörpern 710—715.  
 Email 366, 466.  
 Emanation 693, 694.  
 Emulsion 171.  
 Endotherme Verbindungen 112, **114**, 203, 275, 318.  
 Endotherme Vorgänge 193, 194, 317.  
 Englischnot 612.  
 Enstatit 443.  
 Entglasen 466.  
 Enthärtung von Wasser 427, **490**.  
 Entkieselung d. spanischen Rohres 223.  
 Entwickler, photographischer 544.  
 Entzinnung von Weißblech 185, **553**.  
 Entzündbarkeitsgrenze, untere, feuchter Gas-Luftgemische 39.  
 Entzündungstemperatur 22, 665.  
 Erbium 502.  
 Erdalkali-metalle 443—475; Allgemeines 443.  
 — -phosphore 462.  
 Erden, alkalische, siehe Erdalkalimetalle; seltene 491—504; Allgemeines 491, 492, 504; basische Stärke der Oxyde 504; Stellung im periodischen System 504, 699.  
 Erdmanns Reagens 121.  
 Erdmetalle 475.  
 Essigsäure, Darstellung aus Acetylen 337.  
 Euehlorin 200.  
 Eudiometer 42 (Abb.).  
 Eukairit 177.  
 Euklas 473.  
 Europium 502.  
 Eutektikum **64**, 536, 566.  
 Euxenit 492.  
 Exotherme Verbindungen 217.  
 — Vorgänge 408, **658**.  
 Explosion 40, 662.  
 Explosionsmotoren 41, 316.  
 — -pipette 42 (Abb.).  
 Exsiccator 244.  
**Fahlerz** **256**, 514, 536.  
 Falkenauge 344.  
 Faradaysches Gesetz **379**, 530.  
 Färbung, konstitutive 273, **590**, 611, 621.  
 Fasergips 460.



- Fayence 487.  
 Fehlingsche Lösung 529.  
 Feldspat **347, 475, 486**.  
 Fergusonit 492.  
 Ferricyan-kalium 619.  
 — -wasserstoffsäure 618.  
 Ferrit 608.  
 Ferrite 611.  
 Ferri-, Ferroverbindungen 610—619.  
 Ferrocyan-kalium 618.  
 — -kupfer 59.  
 — -wasserstoffsäure 618.  
 Ferro-, Ferri- siehe auch unter Eisen.  
 — -kaliumoxalat 616.  
 — -mangan 592, 606.  
 Feuer, bengalisches 263, 468, 471, 472.  
 —, griechisches 555.  
 — -feste Materialien 488.  
 — -opal 345.  
 — -schwamm 234, 235.  
 — -stein 345.  
 Filigrandraht 538.  
 Filtrierapparate 55.  
 Fixieren von Photographen, Fixiersalz 170, 544.  
 Fixsterne, Spektrum 713.  
 Flamme, „kühle“ 229; Ursache des Leuchtens 37, 38, **328**, 329, 334, 335; Verhalten gegen Drahtgewebe 321.  
 Flammenfärbung durch Metallsalze 394.  
 Fliesenstein 256, 258.  
 Flores zinci 510.  
 Fluor 219—224; elementares 219—221; quantitative Bestimmung 223, 354; Verbindungen 221—224; Verwendung 223, 224.  
 — -ammonium, saures 223.  
 — -calcium 223, **459**.  
 Fluoreszenz 688.  
 Fluoride, normale, saure 223; antiseptische Wirkung 223, 224.  
 Fluorkohlenstoff 220, 323.  
 Fluoro-arsensäure 266.  
 — -doppelsalze 223.  
 — -jodate 221.  
 — -meter 354.  
 Fluorotitansäure 223.  
 Fluorsilber 223.  
 Fluorstickstoff 223.  
 Fluorsulfonsäure 173.  
 Fluorwasserstoff 221—223; maßanalytische u. gravimetrische Best. 223.  
 Fluß-säure 221—223; Elektrolyse wässriger 78.  
 — -spat 219, 459; Molekularstruktur des Kristalls 687.  
 Formaldehyd 310; -bisulfit, -sulfoxylat 168.  
 Formen, äußerlich verschiedene, Unterscheidung 516.  
 Formiate, Selbstreduktion 310.  
 Fowlersche Lösung 259.  
 Fraunhofersche Linien 423, 712.  
 Fulminate 314, 665.  
**Gadolinit** 473, 492; -erden 492.  
 Gadolinium 500.  
 Gaillardtürme 158.  
 Galenit 556.  
 Gallium 504, 505.  
 Galmei 508.  
 Garkupfer 526.  
 Garnierit 623.  
 Gas-analyse 15, 16 (Hempelbürette u. Pipette), 42 (Eudiometer, Explosionspipette), 201, 300 (Azotometer), 305 (Orsat'scher Apparat), 327, 535.  
 — -brenner 329—332.  
 — -dichte, Bestimmung aus der Anströmungsgeschwindigkeit **35** (Abb.), 49, 650.  
 Gase, Aufsammeln mittels Kohlensäure 300; im Gasometer 20, 21 (Abb.), Trocknen, Reinigen 33, 34, 70, 93 (Trockenturm).  
 Gasentwicklungsapparat nach Kipp 33 (Abb).  
 Gasexplosion 40.  
 Gasmol in Grammen, Volumen 50.  
 Gasmoleküle, Lehre von den 43—45; Trägheit 51.  
 Gasreinigungsmasse 411, 618.  
 Gasöfen nach Hempel, Perrot 331.  
 Gasolin 325.  
 Gasometer 20, 21 (Abb.).  
 Gay-Lussac, Gesetz von 43.  
 — — -Turm 158.  
 Gefrierpunktserniedrigung 49, 64.  
 Gegenstromprinzip **425**, 432.  
 Gekoppelte Reaktionen 195, 198.  
 Gel 348—351.  
 Gelbbleierz 556, 580.  
 Gelbguß 509, **528**.  
 Gemische im Gegensatz zu Verbindungen 6, 7, 17, 18.  
 Generatorgas 301.  
 Germanium u. Verbindungen 359, 360.  
 Geschichte der Chemie 1—6.  
 Gesetz von . . . siehe unter . . ., Gesetz von.  
 Gicht 603.  
 Gichtgase 302, **604**.  
 Giftmehl 258.  
 Gips 138, 156, **460**; „Faulen“ des G. 138.  
 Gitterspektrum, Gitterkonstante 686.  
 Glanze 138.  
 Glas 465—467; Schneiden 277.  
 Glasätzung 222.  
 Glasieren 487.  
 Glasmacherseife 261, 595.  
 Glauberit 421.  
 Glaubersalz 436.  
 Gleichgewicht, chemisches 65, **114—116**, 154, 165, 178, 186, 188, 194, 215, **241**, 265, **301, 429**, 470, 473.  
 — bewegliches, kinetisches 65, **114—116, 241, 301**, 429.  
 Glimmer 347.  
 — -schiefer 344.



- Glockenverfahren 402.  
 Gloverturm 157.  
 Glucinium 474.  
 Glühlampendrähte 586, 587.  
 Glühlichtindustrie 495—497.  
 Glühstrümpfe 495—497.  
 Glycerinborsäure 368.  
 Glycolsäure 311.  
 Glykokollkupfer, Struktur 683.  
 Glyoxylsäure 132, 311.  
 Gneis 344.  
 Gold 545—551; Eigenschaften 547; Gewinnung 545, 546; kolloides 548; Konstanten 545; Verbindungen 549—551; Vorkommen 545.  
 —, Gewinnung aus Pyritabbränden 286.  
 —-extraktion 546.  
 —-münzen 548.  
 —-probe 548.  
 —-purpur, Cassiusscher 548.  
 —-rubin 548.  
 Goldschmidtsches Verfahren 478, 592.  
 Goldschwefel 274.  
 Göthit 602, 612.  
 Goulardsches Wasser 561.  
 Gradierhäuser 428.  
 Grammäquivalent 47, 192.  
 Granat 348.  
 Granit 344.  
 Graphit 279—282; Unterscheidung v. amorpher Kohle 282.  
 Grauguß 605.  
 Grauspießganz 269.  
 Greenockit 513.  
 Griesheimer Verfahren 401.  
 Grignardsche Reaktion 446.  
 Grubengas 320.  
 Grünfeuer 472.  
 —-kalk 461.  
 —-span 532.  
 Guajakharztinktur 82.  
 Guanidin 132.  
 Guano 225, 465.  
 Guignets Grün 574.  
 Gußeisen 605.  
 Gutzeitsche Dütenprobe 268.  
**H**aarkies 623, 626.  
 Halbierungskonstante 693.  
 Halbopal 345.  
 Halbwertszeit 693.  
 Hallwacheffekt 380.  
 Halogene 183—224; Allgemeines, Namen-erklärung 183.  
 Hämatinon 467, 538.  
 Hämatit 611.  
 Hammerschlag 609.  
 Harnsteine 451.  
 —-stoff 88, 315.  
 —-nitrit 120.  
 Hartblei 269, 558.  
 Härte des Wassers 464; Enthärten d. W. 427, 490.  
 Härteskala, Mohssche 276.  
 Hartmanganerz 592, 596.  
 Hattchetts Braun 621.  
 Hauptsatz, zweiter, der Wärmelehre 295.  
 Hausmannit 592, 596.  
 Heizwert 22, 295.  
 Heliotrop 345.  
 Helium 651; Bildung aus Radium 691, 695.  
 Helmholtzsche Formel 531.  
 Hempel-Ofen 331.  
 Hempelsche Gaspipette 15, 16 (Abb.), 42 (Abb.), 201, 300, 304.  
 Henry-Daltonsches Gesetz 191.  
 Hepar sulfuris 416.  
 Herreshoff-Ofen 149.  
 Heteropolysäuren 582.  
 Heulandit 467.  
 Hexahydrobenzol 326.  
 Hexathionsäure 170.  
 Hippurazid 135.  
 Hirschhornsalz 418.  
 Hochfrequenzspektren 702.  
 Hochofen 603 (Abb.).  
 Hofmannscher Wasserzersetzungssapparat 43 (Abb.).  
 Höllenstein 541.  
 Holmium 502.  
 Holzäsche 397.  
 Holzkohle 283.  
 Holzopal 345.  
 Hornblende 348, 475.  
 Hörnerlektroden 126.  
 Hornsilber 536, 542.  
 Humboldt, Gesetz von 43.  
 Hüttenrauch 258.  
 Hyazinth 364.  
 Hydrargillit 475, 481.  
 Hydrargyrum muriaticum corrosivum 519.  
 —-mite 523.  
 Hydrate 58; Struktur 484, 518, 575, 634, 682, 683.  
 Hydratisomerie 575.  
 Hydrazide 133.  
 Hydraziesigester 132.  
 Hydrazin 132—134.  
 —-disulfinsäure 176.  
 —-monosulfonsäure 176.  
 Hydrzone 134.  
 Hydride 37.  
 Hydrierung mit Jodwasserstoff 215.  
 —nach Sabatier 625.  
 Hydro-disulfid, -trisulfid 147.  
 Hydrofluoride 223.  
 Hydrogenium 31.  
 —peroxydatum 70.  
 Hydrolyse 247, 349, 412, 413, 416, 431, 442, 449, 482, 517, 518, 530, 556, 564, 567, 576, 597, 617.  
 —des Chlormoleküls 186, 195.  
 Hydroperoxyd 70.  
 Hydrophan 345.  
 Hydroschweflige Säure vgl. unterschweflige S. 167.  
 Hydrosol 349.  
 Hydrosulfide 145.  
 Hydrosulfite vgl. Hypo-sulfite.  
 Hydrothionsäure ist Schwefelwasserstoff.  
 Hydroxylamin 121, 130—132, 176.  
 —-disulfonsäure 130, 176.  
 —-isomonosulfonsäure 176.  
 —-monosulfonsäure 176.  
 —-nitrit 132.  
 —-sulfonsäure 121, 176.  
 Hydroxylion 95.



- Hypo-borate 371.  
 — -bromit 208.  
 — -chlorite 196, 197.  
 — -nitrite 121.  
 — -phosphite 252.  
 — -sulfite 167—169.  
 Hyrgol 515.
- I**mido-gruppe 98.  
 — -phosphorsäuren 255.  
 — -sulfonsaures Kalium 175.
- Indigo, künstlicher 425.  
 — -schwefelsäure, Darstellung 163; als Reagens 74, 82, 106.
- Indikatoren 404.
- Indium 505.
- Inflammation 40.
- Infusorienerde 346.
- Initialzündung 665, 666.
- Inselphosphate 225.
- Invertlicht 495.
- Ionen, Namenerklärung 95.  
 — -produkt 429.  
 — -lehre **61—63**, 382.
- Ionisation von Ammoniaklösungen 95; der Säuren **108**, 109, 162; stufenweise, von Phosphorsäure 247; des Wassers 56; von Gasen durch Radiumstrahlen 690; der Salze, Grund 382; Zurückdrängung der I. **429**, **430**, 471; vgl. auch Dissoziation, elektrolytische.
- Ionisierende Wirkung des Wassers 56; von Arsen-trichlorid 265; von Schwefeldioxyd 150.
- Ionium 696.
- Iridium und Verbindungen 644, 645.
- Irrlichter 238.
- Isomerie **122**, 132, 315; Namenerklärung 315; geometrische, optische, cis-, trans-, Spiegelbild- 678—681.
- Isomorphie 262.
- Isopolysäuren 582.
- Isotope **697**; Erklärung der **3** Isotope 708, 709.
- J**amesonit 268, 556.
- Jargon 364.
- Jaspis 345.
- Jaspopal 345.
- Jod 210—219; elementares Jod, Konstanten, Vorkommen, Gewinnung, Reinigung, Eigenschaften, chemisches Verhalten 210—213; Verbindungen 214—221.
- Jodate 216.
- Jodazid 219.
- Jodeiweißverbindungen 211.
- Jodgorgosäure 210.
- Jodi-acetat 217.  
 — -jodat 81, **217**.  
 — -perchlorat 217.  
 — -sulfate 217.
- Jod-jodkaliumlösungen 212, **411**.  
 — -kalium 410.  
 — — -Quecksilberjodid 97, 520; -Bleijodid 70, 562.  
 — -metalle siehe auch unter Metalljodide.  
 — -monochlorid 217.
- Jodoform 213, **216**.
- Jodometrie **214**, 405, 579.
- Jodospongion 210.
- Jodpentafluorid 218.
- Jodpentoxyd 217.
- Jodphosphonium 236.
- Jodsauerstoffsäuren 216.
- Jodsäure 216.
- Jodsäureanhydrid 216.
- Jodsilber 544.
- Jodstärke 212.
- Jodstickstoff 218.
- Jodtinktur 212.
- Jodtrichlorid 217.
- Jodtrihydroxyd 217.
- Jodwasserstoff 214—216; Dissoziation des J. 214.
- Jordanit 556.
- K**admium siehe Cadmium.
- Kainit 396, 444.
- Kakodyloxyd 268.
- Kakoxen 616.
- Kalaït 485.
- Kali-lauge, Prozentgehalt u. spez. Gewicht (Tabelle) 404.  
 — -salpeter 101, **414**.
- Kali-salze siehe Kalium-salze.  
 — -seife 427.  
 — -wasserglas 413.
- Kalium 395—416; Geschichtliches, Vorkommen, Gewinnung von Kalisalzen 395—398; metallisches Kalium 398—400; Vorkommen im Karnallit u. Sylvin 398; Oxyde des Kaliums 400; Radioaktivität 398; Reagens auf Kalium 399, 410, 631, 640; Salze des Kaliums 400—416; Spektrum, Trennung von Natrium 410.  
 — -amalgam 403.  
 — -antimonyltartrat 271.  
 — -bicarbonat 413.  
 — -bichromat 578.  
 — -bifluorid ist saures Kaliumfluorid.  
 — -bisulfat 416.  
 — -borfluorid 367.  
 — -bromat 210.  
 — -bromid 410; Zusatz bei der As-Destillation 265.  
 — -carbonat 412; primäres 413.  
 — -causticum 400.  
 — -chlorat 199, **407—409**.  
 — -chloricum ist Kaliumchlorat.  
 — -chlorid 407.  
 — -chlorochromat 579.  
 — -chromat 578.  
 — -cyanat 315.  
 — -cyanid 411.  
 — -fluorid, saures 223.  
 — -hydrid 399.  
 — -hydrocarbonat 413.  
 — -hydrosulfid 416.  
 — -hydroxyd 400—405; elektrolytische Darstellung 401—403; Hydrate 403.  
 — -jodid 410.  
 — -kobaltinitrit 631.  
 — -magnesiumcarbonat 451.  
 — -manganat 598.  
 — -metall 398—400; Vorkommen im Karnallit u. Sylvin 398.



- Kalium-mineralien 396.  
 — -nitrat 101, **414**, **415**.  
 — -nitrit 415.  
 — -oxalate 413.  
 — -oxyd 400.  
 — -perchlorat 410.  
 — -permanganat 598.  
 — -persulfat 166.  
 — -phosphat, primäres 435.  
 — -platin-chlorid 640.  
 — — -chlorür 641.  
 — -plumbat 565.  
 — -polysulfide 416.  
 — -pulver 399.  
 — -pyrosulfat 416.  
 — -rhodanid 412.  
 — -salze, Bedeutung für die Pflanzen 397, 421; Nachweis u. quantitative Best. 410, 631, 640; Produktion und Verbrauch 397; physiologische Wirkung 407; Radioaktivität 398.  
 — -stannat 555.  
 — -sulfat 416.  
 — -sulfid 415.  
 — -tetroxalat 310, **413**.  
 — -tetroxyd 400.  
 — -trithionat 171.  
 — -xanthogenat 317.  
 Kalk-licht, Drummond-sches 39, 455.  
 — -milch 457.  
 — -ofen 454, 455.  
 — -salpeter 128, 414, 465.  
 — -spat 463.  
 — -stein 463.  
 — -wasser 457.  
 Kalmückenopal 345.  
 Kalomel 523.  
 Kälte-maschinen 92.  
 — -mischungen 64, 293, 419, 458.  
 Kammersäure 158.  
 Kaolin 475, **486**.  
 Karat **278**, 548.  
 Karbide siehe Carbide.  
 Karburieren von Leuchtgas 329.  
 Karnallit siehe Carnallit.  
 Karneol 344.  
 Karnotit 588.  
 Kascholong 345.  
 Kasseler gelb 562.  
 Kassiterit 551.  
 Katalyse **52**, 73, **153**, **154** (Schwefelsäure - Kontaktverfahren), 193, 197, 201 (Aktivierung von Chloraten durch Osmium), 208, 252, 307, 337, 408, 446, 652 (Nickel), **638, 639** (Platin als Katalysator), 643 (Palladium).  
 Katalysatoren, Vergiftung **73**, **74**, 100, 154, 306, 639.  
 Kathodenstrahlen 379.  
 Kaustifizieren 400, 426.  
 Kaustische Alkalien 395.  
 Kehrsalpeter 414.  
 Keilhaut 492.  
 Kelp 210, 431.  
 Kermes mineralis 274.  
 Kernladungszahl 704—709.  
 Kesselstein 464.  
 Keßlerapparate 158.  
 Kiesabbrände als Katalysatoren 100, 154; Verarbeitung auf Gold 187; auf Kupfer 526.  
 Kiese 138.  
 Kiesel-erde, amorphe 346.  
 — -fluor-baryum 355, 473.  
 — — -natrium 355, 424.  
 — — -wasserstoffsäure 222, **354**.  
 — -flußsäure 222, **354**.  
 — -gur 346.  
 — -säure 344—351; kolloide 349.  
 — -sinter 345.  
 — -zinkspat 508.  
 Kieserit 138, **444**, 450.  
 Kinetisches Gleichgewicht 65, **114—116**, **241**, **301**, 429.  
 Kippscher Apparat 33 (Abb.).  
 Kirchhoffsches Gesetz **399**, **423**.  
 Kleesalz 310, 413.  
 Klinker 488.  
 Knall-gas 39, 68, 69; -gebläse 38, 39; -element 69, 70; -entwickler, elektrolytischer 39 (Abb.).  
 — -gold 551.  
 — -platin 640.  
 — -pulver 415.  
 Knall-quecksilber 130, **314**, 665.  
 — -säure 314.  
 — -silber **314**, 541.  
 Knistersalz 428.  
 Knochen 225.  
 Knochenasche 465.  
 Kobalt 627—635; Vorkommen, Gewinnung, Verwendung 627, 628; Verbindungen 628—635; Namensklärung 258.  
 — -ammine 632—635; Isomeren 679—681.  
 — -arsenkies 627.  
 — -carbonyl 628.  
 — -glanz 627.  
 — -glas 627.  
 Kobaltisalze 631, 632.  
 Kobaltite 629.  
 Kobaltmanganerz 627.  
 Kobaltnickelkies 627.  
 Kobaltoaluminat 481.  
 Kobaltosalze 629, 630.  
 Kobaltoxyde 628, 629.  
 Kobaltsalze, komplexe, Isomerie 679—681.  
 Kochsalz 421, 427.  
 — -kristall, Molekularstruktur 686.  
 — -lösung, physiologische 60.  
 Kohle siehe auch Kohlenstoff.  
 —, Adsorptionsfähigkeit 285; Dissoziationswärme des Moleküls 324; Entstehung der mineralischen 288—291; Kohlefilter 286; Molekulargröße 324; Kohle für Schießpulver 283, 656; Verbrennungswärme 295.  
 Kohlen-dioxyd 291—300; Reduktion 297, 302.  
 — -oxyd 300—308; Absorption in der Gasanalyse 304, 550; Aktivierung durch Kupfermetall 307; Bedeutung im Hochofenprozeß 308, 604; Darstellung 302; Eigenschaften 303; Konstanten 300; physiologische Wirkung 305;



- quantitative Bestimmung 304; Verbrennungswärme 307; Zerfall 308.
- Kohlenoxyd-eisen 622.
- hämoglobin 304, 306.
- -kalium 306, 398.
- -kobalt 628.
- -Kupferchlorür 304.
- -nickel 624.
- -Sauerstoffelement 296.
- -vergiftung 305.
- -oxysulfid 319.
- -säure 298, siehe auch Kohlendioxyd; Reduktion zu Ameisensäure 309.
- — -schnee 293; Reduktion zu Kohle 297.
- -saure Metalle siehe Metallcarbonate.
- -stoff 275—338; elementarer, Modifikationen 275—291; Verbindungen 291—338.
- — -disulfid 317.
- — -monoxyd siehe Kohlenoxyd.
- — -oxysulfid 319.
- — -stickstofftitan 363.
- — -suboxyd 245, **316**.
- — -subsulfid 319.
- — -sulfür 319.
- — -tetrachlorid 323.
- — -tetrafluorid 323.
- -suboxyd 245, **316**.
- -subsulfid 319.
- Kohlwasserstoffe 320—338; Vergleich mit den Siliciumwasserstoffen 358.
- Koks 282.
- Kolemanit 366.
- Kollargol 539.
- Kolloide Elemente 61, vgl. auch unter den Elementen; Blei 559; Gold 548; Palladium 644; Platin 639; Quecksilber 515; Selen 179; Silber 539; Schwefel 142; allgemeine Darst. kolloider Metalle 549.
- Kieselsäure 349; Tonerde 481.
- Metalle, Darstellung 564.
- Kometen, Spektre 712.
- Komplexe Salze 575, 619, 634; vgl. auch 673—684, neuere anorganische Strukturlehre.
- Säuren **582—585**, 683, 685; vgl. auch 673—684, neuere anorganische Strukturlehre.
- Komplexverbindungen 430, 575, **632, 634, 673—698**.
- Königswasser 193.
- Konstantan 528.
- Kontakt vgl. Katalyse, Katalysatoren.
- -gifte **73, 74**, 100, 154, 306, 639.
- -verfahren 153.
- Kontraktion 162.
- Konversionssalpeter 414.
- Konverterprozeß 606, 607.
- Koordinationszahl 634, 641, **676, 677**; räumliche Deutung 677—681.
- Korallenerz 514.
- Korund 475, 480.
- Kraftgas 301.
- Kreide 463.
- Kristalle, Größe 472; Molekularstruktur 684—688.
- Kristall-forschung m. Röntgenstrahlen 686—688.
- -keime 161, **437**.
- -struktur 684—688.
- Kritische Temperatur, kritischer Druck 293.
- Kryohydrate 64.
- Kryolith 219, 224, 421, 476, **476**.
- Kryoskopie **64**, 265.
- Krypton 653.
- Kunzit 690.
- Kupellation 536.
- Küpenfärberei 168.
- Kupfer 524—535; Bestimmung nach Volhard 535; Legierungen 527, 528; metallisches 525—528; physiologische Bedeutung 524, 525; Verbindungen 528—535; Vorkommen 524.
- - siehe auch Cupri-, Cupro-.
- -acetat 532.
- Kupfer-ammoniumtetrasulfid 147.
- -arsenit 532.
- -aventurin 467.
- -carbonat 532.
- -chlorid 533.
- -chlorür 534.
- -coulometer 530.
- -cyanür 535.
- -glanz 524, 535.
- -hydrid 522.
- -indig 535.
- -jodür 535.
- -kies 524, 535.
- -lasur 524, **532**.
- -legierungen 527, 528.
- -münzen, Zusammensetzung 528.
- -nickel 526.
- -oxyd 528.
- -oxydul 530, 534.
- -peroxyd 530.
- -rubin 533.
- -salzlösungen, Färbung 533.
- -silicid 527.
- -stein 526.
- -sulfat 530—532.
- — -ammoniak 532.
- -sulfür 535.
- -vitriol 530—532.
- Lachgas 110.
- Lackmusfarbstoff 107.
- Lac sulfuris **147**, 416, 463.
- Lagermetall 269.
- Lamingsche Masse 411, 612.
- Lana philosophica 510.
- Langbeinit 444.
- Lanolin 412.
- Lanthan 499.
- Lanthanacetat, basisches 212, 500.
- Lapis causticus 405; infernalis 541.
- -lazuli 489.
- Lasurstein 489.
- Laugensalz, flüchtiges 418.
- Laurit 648.
- Leblanc-Sodaprozeß 432.
- Lecithin 225.
- Leclanché-Element 596.
- Legierungen, leicht schmelzbare 566; Theorie der L. 64; des Alumi-



- niums 477; Kupfers 527, 528; Magnesiums 444; Wasserstoffs 36, 37.  
 Lehm 486.  
 Leichtmetall **444**, 477.  
 Leiter erster und zweiter Klasse 373, 374.  
 Leitung, elektrische, in Flüssigkeiten 95; im Metall 373, 374, **380**.  
 Lepidolith 440.  
 Letten 486.  
 Letternmetall 269, 558.  
 Leuchten einer Flamme 329.  
 Leuchtgas 328.  
 — -explosion 40.  
 — -flamme 328.  
 Leuchtmassen 462.  
 Leucit 438.  
 Liasschiefer 211.  
 Lichtabsorption chemischer Verbindungen 378.  
 Licht, ultraviolettes, vgl. Strahlen, ultraviolette.  
 Liebig's Cyankalium 411.  
 Ligroin 325.  
 Limonit 602, 612.  
 Lipowitzsches Metall 566.  
 Liquor ferri sesquiodati 618.  
 Lithionglimmer 440.  
 Lithium und Verbindungen 440—443.  
 — -azid 137.  
 Lithopon 512.  
 Lorandit 505.  
 Löschen des Kalks 455.  
 Loschmidtsche Zahl 50.  
 Löslichkeitsprodukt 429.  
 Löslichkeit, Verminderung durch Zurückdrängung der Dissoziation **429**, **430**, 471, 562; Steigerung durch Bildung komplexer Ionen 562; Abhängigkeit von der Temperatur und Prinzip vom kleinsten Zwang 412.  
 Lösung, feste 36, 37; Natur 58—63; kolloide 61; übersättigte 437.  
 Lösungstension 383, 384.  
 Lösungsdruck 385.  
 Löß 486.  
 Lückenbindung 333.  
 Luft, Analyse 15.  
 —, flüssige 18, 19; Anwendung zu Sprengzwecken 669—672; Verdampfungswärme 671.  
 — -verbrennung 125—128.  
 Luminophore 462.  
 Lungen Reagens 121; Nitrometer 113.  
 Lustgas 110.  
 Lutetium 500.  
 Magisterium Bismuti 567.  
 Magnalium 444.  
 Magnesia alba 450.  
 — -ferrit 449, 610.  
 — -geräte 447.  
 — -mixtur 451.  
 — -rot 628.  
 — -stäbchen 448.  
 — -usta 447.  
 — -zement 190, **449**.  
 Magnesit 300, 447, **450**.  
 Magnesium 443—451; Konstanten 443; metallisches 444—446; Verbindungen 447—451; Vorkommen 443, 444.  
 — -ammonium-phosphat 248.  
 — — -arseniat 262.  
 — -arsenid 447.  
 — -borid 371.  
 — -carbonat 450.  
 — -chlorid 448.  
 — -halogenalkyle 446.  
 — -hydroxyd 448.  
 — -licht 445.  
 — -nitrat 449.  
 — -nitrid 447.  
 — -oxyd 447.  
 — -phosphid 238, **447**.  
 — -pyrophosphat 451.  
 — -silicid 355.  
 — -späne, Aktivierung 446.  
 — -sulfat 450.  
 — -uranat 449.  
 Magneteisenerz 602, **610**.  
 Magnetismus d. Eisens 602.  
 Magnetit ist Magneteisenerz.  
 — -anoden 401.  
 Magnetkies 614.  
 Magnus-Salz 641.  
 Majolika 488.  
 Malachit 524, **532**.  
 Malakon 364.  
 Malétra-Ofen 149.  
 Malonamid 316.  
 Malonsäure 316.  
 Mangan 591—600; Konstanten 591; metallisches 592; Verbindungen 593—600.  
 Manganate 598.  
 Manganblende 594.  
 Manganbronzen 528.  
 Mangancarbide 592.  
 Manganchlorür 593.  
 Manganheptoxyd 600.  
 Manganit 592.  
 Manganite 596.  
 Manganverbindungen 594, 595.  
 Manganoverbindungen 593, 594.  
 Manganoxydul 593.  
 Mangansäure 598.  
 Manganetrachlorid 597.  
 Marienglas 460.  
 Markasit 140, 613.  
 Marmor 463.  
 Marshscher Apparat 267.  
 Martensit 609.  
 Maßanalyse 170, 175, 213, 247, 310, 316, **404—406**, 614.  
 Massenwirkungsgesetz **241**, **429**, 451, 562.  
 Massicot 559.  
 Materie, Begriff 2; Erhaltung der M. 24—26; Wesen der M. 709.  
 Mauersalpeter **101**, 465.  
 Meerwasser, Gehalt an Gold 545; Gehalt an Salzen 54, **395**.  
 Meerschaum 444.  
 Mehlpulver 656.  
 Mehlsalpeter 656.  
 Meidinger-Element 531.  
 Mellithsäure **281**, 287, 317.  
 Mellon 316, 521.  
 Mennige 564.  
 Mercarbide 521.  
 Mercuri- siehe auch Quecksilber-  
 — -acetat, Reaktion mit Äthylen 327, 328.  
 — -acetylid 338.



- Mercuri-ammoniumverbindungen 518.  
 — -chlorid 519, 520.  
 Mercurieren 521.  
 Mercurifluorid 520.  
 Mercurijodid 520.  
 Mercurinitrat 518.  
 Mercurisalze 517—522; Reaktion mit Äthylen 327.  
 Mercurisulfat 517.  
 Mercurius dulcis, mitigatus 523.  
 Mercurio- s. a. Quecksilber-  
 — -acid 136.  
 — -chlorid 523.  
 — -chromat 579.  
 — -nitrat 522.  
 — — -Papier 151.  
 — -salze 522—524.  
 — -sulfat 522.  
 Mesothorium 698.  
 Meßgeräte 405, 406.  
 Messing 509, **528**.  
 — -blüte 527.  
 Meta-antimonigsaure Salze 275.  
 — -antimonsäure 270.  
 — -antimonsaures Kalium 272.  
 — -arsensäure 262.  
 — -borsäure 369.  
 Metall-alkyle 446.  
 — -amine s. Amminsalze.  
 Metalle, Allgemeines 373  
 — 388; Abscheidung durch Cyankalium 260, **412**; Atomvolumina 386  
 — 388; Darstellung nach Goldschmidt 478; Darstellung kolloider 549.  
 Metallfadenlampen 586, 587.  
 Metallischer Zustand 375.  
 Metallisierung von Wasserstoff 384.  
 Meta-phosphimsäuren 255.  
 — -phosphorige Säure 252.  
 — -phosphorsäure, Metaphosphate 249.  
 — -stabile Systeme 409.  
 — -zinnabarit 522.  
 — -zinnchlorid 555.  
 — -zinnsäure 555.  
 Meteore **601**, 714, 715.  
 Methan **320**, 480.  
 Methyl-dichloramin 195.  
 — -orange 247.  
 Miargyrit 536.  
 Mikrobrenner 330.  
 Milchglas 555.  
 Milchopal 345.  
 Millerit 623, **626**.  
 Millonsche Base 518.  
 Mineralien 8; Zerkleinern 365; Alter 697.  
 Minium 564.  
 Mohrsches Salz 615.  
 Mohssche Härteskala 276.  
 Molkastein 344.  
 Mol, Gramm-Mol 50.  
 Moldawit 465.  
 Molekular-struktur der Kristalle 684—688.  
 — -gewichte 47; Bestimmung des Molekulargewichts **47—49**, 61;  
 — kryoskopische 49, 61.  
 — -größe fester Stoffe 512;  
 — des Wassers 45, 47, 57;  
 — der Edelgase 650; der Metalle 376, 377.  
 Moleküle **44**, 47, 51; Bau 204, 205; Sichtbarmachung 686; Spaltung 51; Bildungsenergie 51, 137, 324.  
 Molekülverbindungen s. Anlagerungsverbindungen.  
 Molybdän 580—586.  
 — -glanz 581.  
 Monazit 492; -sand 492.  
 Mono-chloramin 195.  
 — -chlorjod 217.  
 — -thioarsensäure 264.  
 Moosachat 344.  
 Morphinschwefelsäure 322.  
 Mörtel 456.  
 Moseleys Gesetz 703.  
 Mottramit 569.  
 Muntzmetall 509.  
 Murium 184.  
 Musivgold 556.  
 Muskovit 348.  
 Nadeleisenerz 602, 612.  
 Namengebung chemischer Verbindungen 239, 516.  
 Naphthalin 326.  
 Naphthylamin 121.  
 Natrium 420—438; Konstanten 420; metallisches 421—424; Nachweis, Scheidung von Kalium 424; Spektrum 423; Vorkommen 420, 421; Verbindungen 424—438.  
 — -aluminat 480.  
 — -aluminiumfluorid 421.  
 — -amalgam 403.  
 — -amid 135, 312, **425**.  
 — -ammonium 424.  
 — — -phosphat 435.  
 — -arsenid 266.  
 — -azid 136, 425.  
 — -bicarbonat 431, 434.  
 — -bichromat 579.  
 — -bisulfat 190, **437**.  
 — -bisulfit 437.  
 — -carbonat 431.  
 — -causticum 426.  
 — -chlorat 431.  
 — -chlorid 427.  
 — -chromat 578.  
 — -cyanid 312, 411, 425.  
 — -cyanamid 312, 425.  
 — -dithiophosphat 253.  
 — -draht 424.  
 — -formiat 268, **309**.  
 — -hydrazid 133.  
 — -hydrid 37, 167, **424**.  
 — -hydrocarbonat 431.  
 — -hydrosulfit s. Natriumhyposulfit.  
 — -hydroxyd 426.  
 — , hydroxylamindisulfonsaures 130.  
 — -hypochlorit 133, 430.  
 — -hyposulfit 168.  
 — -Kalium-Legierungen 422.  
 — -kupfercarbonat 532.  
 — -monothiophosphat 256.  
 — -nitrat 434.  
 — -nitrit 118, 435.  
 — -oxyd 426.  
 — -perchlorat 431.  
 — -peroxyd 425.  
 — -phosphate 435.  
 — -platinchlorid 640.  
 — -pyroantimoniat 424.  
 — -pyrosulfat 437.  
 — -salze, Bedeutung für das tierische Leben 421.  
 — -selenantimoniat 275.



Natrium-stannat 555.  
 — -subphosphat 250.  
 — -sulfat 432, **436**.  
 — -sulfid 438.  
 — -tetrathionat 170.  
 — -thiosulfat **169, 170, 189, 213, 433, 437**.  
 Natrolith 490.  
 Natron 420.  
 — -feldspat 420.  
 — -kalk 300.  
 — -seife 420, **427**.  
 Neapelgelb 272.  
 Nebelflecken 713, 714.  
 Nebenvalenzen 634, **673**  
 — **676**, vgl. auch Anlagerungsverbindungen, Komplexverbindungen.  
 Nebulium 713.  
 Neodym 501.  
 Neon 653.  
 Neo-Ytterbium 500.  
 Nernst-Lampe 447, 499.  
 Neßlersches Reagens **97, 520**.  
 Neter 420.  
 Neusilber 528.  
 Neutralisation 109.  
 Neutralisationswärme 222.  
 Nichtmetalle, Struktur 377.  
 Nickel und Verbindungen 623—627.  
 — -akkumulator 625.  
 — -carbonyl 624.  
 Nickelin 528.  
 Nickelkontakt 322, **625**.  
 Nickelmünzen, Zusammensetzung 528.  
 Nickelstahl 624.  
 Nicolsche Prismen 463.  
 Niob, Niobverbindungen 570, 571.  
 Niobit 570.  
 Niton 694.  
 Nitramid 122.  
 Nitramide 110.  
 Nitrate, Nachweis, neben Nitriten 120; Vorkommen 101.  
 Nitride 87.  
 Nitrieren 106.  
 Nitriersäure 106.  
 Nitril 98.  
 Nitrosulfonsaures Kalium 175.

Nitrite 118—121; Oxydationswirkung 415; Struktur 119; Zerfall von Ammoniumnitrit 84, 119; Zerstörung des Nitrirts mit Ammoniumchlorid oder Harnstoff 120.  
 Nitro-carbaminsäure 122.  
 — -benzol 106, 326.  
 — -glycerin 106, **668**.  
 — -metalle 123.  
 — -meter 113.  
 Nitron 106.  
 Nitroprussidnatrium 146, **621**.  
 Nitrose Säure 158; Nachweis, Bestimmung 165.  
 Nitrosulfosäure 159, 165.  
 Nitrosohexamethylentetramin 132.  
 $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphthol 653.  
 — -Kobalt 630; Struktur 683.  
 Nitroso-hydrazin 134.  
 — -hydroxylaminsulfonsaures Kalium 176.  
 Nitrosulfamid 177.  
 Nitrosulfonsäure ist Nitrosylschwefelsäure.  
 Nitrosyl-chlorid 193.  
 — -perchlorat 206.  
 — -schwefelsäure 118, 158, 159, **164, 165, 193**.  
 Nitrourethan 122.  
 Nitroxylhydrazin 134.  
 Nitrozellulose 106, **660**.  
 nitrum 420.  
 — flammans 419.  
 Nordlicht 711.  
 Norgesalpeter 128.  
 Norgine 211.  
 Normallösungen 405.  
 Normalpotentiale der Metalle 385.  
 Nullpunkt, absoluter 34.  
 Öl der holländischen Chemiker 327.  
 Olefine 327.  
 Olefinphosphoroxysäure **230, 243**.  
 Oleum tartari 413.  
 Oligoklas 347.  
 Olivin 277, **348, 443, 635**.  
 Onyx 344.

Opal 345.  
 Operment 263.  
 Optisch aktive Verbindungen 681.  
 Ordnungszahl 703—709.  
 Orsat-Apparat 304, 305 (Abb.).  
 Orthit 492.  
 Ortho-antimonigsaure Salze 275.  
 — -bleisäure 565.  
 — -klas 347.  
 — -phosphorsäure 245.  
 Osmiridium 644, 646.  
 Osmium u. Verbindungen 646—648.  
 —, katalytische Wirkung 201.  
 — -Chlorat-Pipette 201.  
 — -tetroxyd 201, 671.  
 Osmose, osmotischer Druck, osmotische Zelle 59—61.  
 Ötellsche Lösung 530.  
 Oxalatentwickler 616.  
 Oxalis acetosella 310.  
 Oxalsäure 310; Kaliumsalze 413.  
 Oxamid 312.  
 Oxoniumsalze 83, **205, 618**.  
 Oxydation 23.  
 Oxyde, Definition 17; im Gegensatz zu Oxydul 506; Wirkung als Di-elektrika in bas. Salzen 518.  
 Oxydul 506.  
 Oxygene 5, 16, 17.  
 Oxyhydroxyde 83.  
 Oxyquecksilberammoniumjodid 97.  
 Ozon 77—83.  
 — und Fluor 225.  
 Ozonide 82.  
 Palladium und Verbindungen 642—644.  
 —, Kontaktwirkungen 53, 201, 252, 446, 644; Anwendung in der Gasanalyse 53.  
 — -chlorür 306, **642**.  
 — -kapillare 53.  
 — -wasserstoff 36, 72, **643**.  
 Palladosammine 643.  
 Paracyan 313.  
 Paraffin 325.



- Pariserblau 620.  
 Parkesieren 536.  
 Partialvalenzen 675.  
 Passivität **105, 573, 610.**  
 Patina 527.  
 Pattinsonieren 536.  
 Pechblende 588; Radium-  
 gehalt 689.  
 Peligots Salz 579.  
 Pentametaphosphorsäure  
 255.  
 Pentanthermometer 18.  
 Pentathionsäure 170.  
 Pentoxyd siehe Phosphor-  
 pentoxyd.  
 Peptisierung eines Nieder-  
 schlags 350, 494.  
 Perborate, Perborax 370.  
 Perchlorate 202; Vorkom-  
 men im Chilisalpeter  
 206; physiologische Wir-  
 kungen 206.  
 Perchloratsprengstoffe 666.  
 Perhydrol 72.  
 Periklas 447.  
 Periodisches System d. Ele-  
 mente 388—393; Mängel  
 393, 703; Anordnung  
 nach den Ordnungszah-  
 len 703, 704.  
 Perle, Phosphorsalzperle  
 250.  
 Perlit 609.  
 Permanganate 598—600.  
 Permutite 490.  
 Peroxydasen 73.  
 Peroxyde 75, 76, 564.  
 Perowskit 361.  
 Perrotscher Ofen 331.  
 Persulfate 166; Bestim-  
 mung des Wirkungs-  
 wertes 311.  
 Petroläther 325.  
 Petroleum 325; Entstehung  
 337; Bildung aus Ace-  
 tylen 337.  
 Peyronnes Chlorid **641,**  
 678.  
 Pharaoschlangen 316, 521.  
 Phasenregel 66, 67.  
 Phenakit 473.  
 Phenolphthalein 247.  
 Phlogiston 5.  
 Phosgen 306.  
 Phospham 255.  
 Phosphamid 255.  
 Phosphate, primäre, sekun-  
 däre, tertiäre 246—248.  
 Phosphide 237.  
 Phosphin 236.  
 Phosphite 252.  
 Phosphoniumjodid 236.  
 Phosphor 224—255; Dar-  
 stellung elementaren  
 Phosphors 225—227;  
 Eigenschaften des ele-  
 mentaren 227—234;  
 Konstanten 224; metal-  
 lischer Phosphor 232;  
 Modifikationen: weißer  
 Phosphor 225—231, ro-  
 ter 231—234; Nachweis  
 des giftigen Phosphors  
 230, 231; Produktion  
 an Phosphor 227; Ver-  
 bindungen des Phos-  
 phors mit H 236—239,  
 mit den Halogenen 239  
 —243, mit O: Oxyde  
 243—245, Säuren 245  
 —253, mit S 253, 254,  
 mit N 254, 255; Ver-  
 wendung des Phosphors  
 zu Zündmitteln 234—  
 236; Vorkommen 224,  
 225.  
 — -bronze 527.  
 — -calcium 238.  
 — -emanation 230.  
 Phosphoreszenz **228, 244,**  
 260, **462, 512, 688.**  
 Phosphorfluorür 243.  
 Phosphorige Säure 240, **251;**  
 Struktur 676.  
 Phosphorit 224, **465.**  
 Phosphor-jodür 243.  
 — -latwerge 230.  
 — -molybdänsäure 581.  
 — -molybdänsaures Am-  
 monium 248.  
 — -nekrose 230.  
 — -oxychlorid 240, **242.**  
 — -penta-bromid 209.  
 — — -chlorid 240.  
 — — -fluorid 243.  
 — — -sulfid 253.  
 — -pentoxyd 244.  
 — -salz 226, **436;** -perle  
**250, 436.**  
 — -säuren 245—253; Meta-  
 phosphorsäure, Meta-  
 phosphate 249, 250; Or-  
 thophosphorsäure 245—  
 248; phosphorige Säure  
 251; Pyrophosphorsäure  
 248; Salzbildung der Or-  
 thophosphorsäure 246—  
 248; unterphosphorige  
 Säure 252; Unterphos-  
 phorsäure 250.  
 Phosphor-säure (Ortho-  
 phosphorsäure), Ab-  
 trennung in der ana-  
 lytischen Chemie 555,  
 616; maßanalytische  
 Bestimmung 247; citrat-  
 lösliche 465.  
 — — -anhydrid siehe Phos-  
 phorpentoxyd.  
 — — -triamid 255.  
 — -stickstoff 254.  
 — -sulfide 253.  
 — -sulfochlorid 242.  
 — -tetroxyd 243.  
 — -tri-chlorid 239.  
 — — -jodid 243.  
 — — -oxyd 243.  
 — -vergiftung 230.  
 — -wasserstoffe 236—239;  
 Entfernung aus Ace-  
 tylen 333.  
 Phosphorylnitrid 255.  
 Photochemische Umwand-  
 lung 233, 257.  
 Photographie 543, 544.  
 Photolyse 186.  
 Photometer nach Eder 310,  
 311; nach Draper  
 187.  
 Pikrinsäure 106, 669.  
 Pinksalz 556.  
 Pipetten 405.  
 Plasma 345.  
 Platin 636—642; Konstan-  
 ten, Eigenschaften, Ver-  
 wendung 636—638; Ver-  
 bindungen 639—642;  
 katalytische Wirkungen  
 638, 639; kolloides 639;  
 Reinigung 636.  
 Platina 635.  
 Platin-amine 642.  
 — -asbest 153, **638.**  
 — -iridium 645.  
 — -kontakt 52, 98, 153,  
**638, 639;** vergleiche  
 auch Katalyse, Kataly-  
 satoren.



- Platin-metalle, Allgemeines, Vorkommen, Produktion, Trennung 635, 636; Nachweis 638.
- -mohr 639.
- -säuren, komplexe 640, 641.
- -schwamm 638.
- Plattner-Verfahren 187, **546**.
- Pleochroismus 641.
- Plückersche Röhre 38 (Abb.).
- Plumbate 564, 565.
- Plumbi-, Plumbo- siehe auch Blei-.
- Plumbi-acetat 564.
- -chlorid 564.
- -oxyd 562.
- -sulfat 564.
- Plumbite 559.
- Plumbosulfat 560.
- Polianit 591, **595**.
- Polierrot 612.
- Polierschiefer 346.
- Pollux 439.
- Polonium 689, **696**.
- Polybasit 536.
- Polyhalit 397, 444.
- Polyhalogenide der Alkali-metalle 411, **440**.
- Polykres 492, 588.
- Polymerie 283.
- Polymerisation 155, 244, 251, 512; umkehrbare 251.
- Polyphosphide 239.
- Polyrhodan 174.
- Polysäuren 582.
- Polyschwefelwasserstoff 146.
- Polysulfide **146**, 416.
- Polythionsäuren 169—171.
- Pompejanischrot 612.
- Porporino 467.
- Portlandzemente 456.
- Porzellan 486—488.
- Porzellanton 475, **486**.
- Pottasche 397, **412**.
- Präpariersalz 555.
- Prasem 344.
- Praseodym 501.
- Praseodymacetat, basisches 212.
- Präzipitat, weißer 519.
- Primärsulfide 512.
- Prinzip v. kleinsten Zwang **65, 114, 301, 417, 442**.
- Propan 325.
- Proportionen, konstante und multiple 24—28.
- Prussosalze 621.
- Psilomelan 592, 596.
- Pulver siehe Schießpulver.
- -kohlen 283, 656.
- Putzöl 325.
- Puzzuolane 456.
- Pyrit 140, 149, 235, 602, **613**.
- -abbrände siehe Kiesabbrände.
- Pyro-antimonigsaure Salze 275.
- -antimonsaures Kalium, Natrium, saures 272.
- -arsensäure 262.
- -borsäure 369.
- -chromate 578.
- -lusiit 591, **595**, 596.
- -phosphorsäure, Pyrophosphate 248, 249.
- -phosphorsaures Eisenwasser 249.
- -phosphorige Säure 252.
- -phosphorylchlorid 242.
- -schwefelsäure 164.
- -sulfate 153.
- -sulfurylchlorid **172**, 242, 353, 363.
- Quarz** 344.
- -glas 347.
- -gut 346.
- Quarzitfelsen 344.
- Quarzsteine 488.
- Quecksilber 514—524; Konstanten 514; kolloides 515; Verbindungen 516—524.
- siehe auch Mercuri-, Mercuro-.
- -azid 136.
- -chlorid 519.
- -chlorür 523.
- -cyanid 313, **521**.
- -fulminat 314.
- -hornerz 514.
- -imidosulfonsäure 175.
- -jodid 520; -jodkalium **97**, 520.
- -jodür 523.
- -lampe 514.
- Quecksilber-nitrat 518, 522.
- -oxychlorid 196.
- -oxyd 516, 517.
- -rhodanid 316, 521.
- -sulfat 517, als Sauerstoffüberträger 287.
- -sulfid 522.
- -verfahren 402.
- Radioaktive Stoffe** 688—700.
- Umwandlungen, Energie 699.
- Radio-aktivität der Kaliumverbindungen 398; Rubidiumverbindungen 439; der Uransalze 219, 589, **688, 695**.
- -blei 696.
- -elemente, mittlere Lebensdauer 693.
- -tellur 694, **696**.
- Radium 689—697; A, B, C, D, E, F, G 694—696; Messung der Strahlungsintensität 690; metallisches 689; Nachweis 690; physiologische Wirkungen 690; -strahlen 691, 692; Zerfall 692—697.
- -emanation 694.
- -salze 689.
- -strahlen, färbende Wirkung 344, 398, **690**.
- Raseneisenerz 616.
- Räucherlampe nach Davy 639.
- Rauchquarz 344.
- Raumgitter 686.
- Realgar 256, 262.
- Reduktion **41**; organischer Verbindungen mit Palladiumwasserstoff 52, 644; mit Nickel nach Sabatier 306, 625; flüchtiger Chloride nach Friedrich Meyer 188.
- Regelation 65.
- Regulierbarkeit chem. Prozesse 155.
- Reisets Chlorid **641**, 678.
- Retortenkohle 282.
- Rhodan-kalium 316, **412**.
- -wasserstoffsäure 316.



- Rhodium und Verbindungen 645, 646.  
Rhusma 462.  
Rinmans Grün 510, 629.  
Romanzemente 456.  
Rongalit 168.  
Röntgenspektren der Elemente 702, 703.  
Roscoelit 569.  
Rosenquarz 344.  
Rosesches Metall 566.  
Rosiersalz 555.  
Rosolsäure 404.  
Rosten 16, 24, **609**.  
Rösten **149**, 269.  
Rotbleierz 556, 560.  
Roteisenstein 602, **611**.  
Rotgiltigerz 256, 268, 536.  
Rotguß 509, **528**.  
Rotkohle 656.  
Rotkupfererz 524.  
Rotnickelkies 623.  
Rotspießglanzerz 274.  
Rotsinkerz 510.  
Rubidium und Verbindungen 438.  
Rubin 475, **480**, 574; künstlicher 480.  
Ruß **286**, 337.  
Ruthenium und Verbindungen 648, 649.  
Rutil 361.  
**Safflor** 627.  
Safflorit 627.  
Saiger-Arbeit 269.  
Saigern 269, 552, 557, 566.  
Sal armeniacum 83, 417; -microcosmicum 436.  
Salmiak 87, 96, **417**.  
—-geist 94.  
Salpeter 414 (Kalisalpeter), 419 (Ammonsalpeter), 434, 435 (Natronsalpeter), 101, 128, 465 (Kalksalpeter).  
—-lager 101; Entstehung 434.  
—-plantagen 101, 414.  
—-säure 100—107; quant. Bestimmung 112, 113; Darstellung aus Ammoniak 99, 100, 129, aus Luft 124—129, aus Salpeter 102; Konzentrierung verdünnter 129; Eigenschaften 103—106; Gehalt und spezifisches Gewicht in Tabelle 103; Geschichtliches 101, 102; Konstanten 100, 103; Nachweis 106, 117; oxydierende Wirkungen 102; Passivität des Eisens gegen Salpetersäure 105, 106, des Chroms 573; rauchende rote 103; Reduktion 106, 130; Vorkommen 100, 101; Zerfall 104.  
Salpetersäureanhydrid 110.  
Salpetrige Säure 118—121; Beseitigung aus der Analyse 120.  
Salpetrigsäureanhydrid 116, **117**.  
Salvarsan 259.  
Salzbildung in verdünnten Lösungen 109, 404.  
Salze, basische, Struktur 517, 518.  
Salzlager, Bildung 396.  
Salzsäure 189—194.  
Salzton 396.  
Samarium 502.  
Samariskit 492.  
Sandarach 262.  
Santorinerde 456.  
Saphir 475, **480**; künstlicher 480.  
Sarder 344.  
Sassolin 366.  
Sauerkleesalz 413.  
Sauerstoff 14—31; aktiver 77; Aktivierung durch selbstoxydierbare Stoffe 76, 77; Bestimmung des im Wasser gelösten 593; Darstellung **20**, **21**, 43, 75, 409, 459, 470, 565; Konstanten 14; Verbrennungserscheinungen im Sauerstoff 21; vierwertiger 83, **205**, 618.  
Säureanhydride 109.  
Säurechloride **172**, 242.  
Säuren, Begriffserklärung 107—109; Dissoziation 108; komplexe **582—585**, 683, 685; Stärke der S. **108**, **162**, 246, 299.  
Scandium 499.  
Schamotte 488.  
Scheelbleierz 556.  
Scheelbleispat 586.  
Scheeles Grün 533.  
Scheelit 586.  
Scheidewasser 105.  
Scherbenkobalt 256, 258.  
Schießbaumwolle 106, **659**, **660**, 668.  
Schießpulver 654—660; Geschichte 655; lösliches 435, 732; rauchschwaches 659; weißes 659.  
Schießstoffe 654—660.  
Schlagende Wetter 320; Entzündungstemperatur 668.  
Schlippinesches Salz 274, 275.  
Schmelzofen, elektrischer 342, 343.  
Schmelzpunkte der Elemente, Gesetzmäßigkeit 392.  
Schmiedeeisen 606.  
Schmigel 475.  
Schnellfluß 415.  
Schnittbrenner 329, 330 (Abb.).  
Schönherrscher Ofen 126.  
Schönit 397, 444.  
Schrifterz 180, 545.  
Schrotkörner 256, 558.  
Schwarzkupfer 526.  
Schwarzpulver siehe Schießpulver.  
Schwedisches Grün 533.  
Schwefel 138—177; elementarer 138—143; Verbindungen 143—177; Eigenschaften, Modifikationen 141—143; Verwendung 140; Vorkommen und Gewinnung 138—140; Regeneration 151.  
—-ammoniak 174.  
—-ammonium 147, **420**.  
—-antimon 274.  
—-arsen 262—264.  
—-baryum 144, 470.  
—-blei 559.  
—-blume 139.



- Schwefel-bromür 171.  
 — -calcium 138, 140, 143, 432, **461—463**.  
 — -chlorür 171.  
 — -dichlorid 171.  
 — -dioxyd 148—152; Darstellung 148, 149; Eigenschaften, Verwendung 150, 151; Giftwirkung gegen Pflanzenwuchs 149; Nachweis 151; Struktur der Sulfit 152, 677.  
 — -eisen 613.  
 — -farben 143, 488.  
 — -hexafluorid 172.  
 — -jodoform 142.  
 — -kohlenstoff 317.  
 — -leber 169, **416**.  
 — -metalle siehe auch unter Metallsulfide.  
 — -milch, lac sulfuris **147**, 416, 463.  
 — -natrium 147 (gelbes), 438.  
 — -peroxyd 166.  
 — -phosphor 253.  
 — -säure 156—164; Darstellung 156—159; Eigenschaften 161, 162; „englische“ 156; Hydrate 161; Konstanten, Vorkommen 156; Nachweis 164; Produktion 160; Prozentgehalt wässriger S. in Tabelle 160; quantitative Bestimmung 472; Reinigung 160; rauchende 164; Verwendung 163, 164.  
 — — -anhydrid 152—156.  
 — -sesquioxyd 166.  
 — -silber 538.  
 — -stickstoff 173, 174.  
 — — -säuren 175.  
 — -tetrachlorid 171.  
 — -trioxyd 152—156; Darstellung, Kontaktverfahren 152—154; Eigenschaften 155, 156; Polymeres 155.  
 — -wässer 143.  
 — -wasserstoff 143—146; Anwendung in der Analyse 146; Darstellung 143, 144; aus den Rückständen des Leblanc-Prozesses 449; Dissoziation 145; Eigenschaften 144—146; Giftwirkung 144; Konstanten 143; Nachweis 146; Verarbeitung auf Schwefel 140, **151**.  
 Schwefelwasserstoff-  
 — -wasser 145.  
 — -zink 512.  
 Schweflige Säure 150—152; Strukturformel 152, 677; siehe auch Schwefeldioxyd.  
 Schweinfurter Grün 532.  
 Schweißen, autogenes 39, 335.  
 Schweißpulver 369.  
 Schweitzers Reagens 530.  
 Schwerspat 138, 469, **472**.  
 Scintillieren 689.  
 Segerkegel 487.  
 Seide, künstliche 319.  
 Seife 400, 406, 427.  
 Seifen, gold- und diamant-führende 364.  
 Seifengold 545.  
 — -zinnstein 552.  
 Seignettesalz 530.  
 Sekundärsulfide 512.  
 Selbstkatalyse 200, **311**.  
 Selektive Absorption 491, 500; Strahlung 496.  
 Selen 177—180; Elementares 177—179; Verbindungen 179, 180.  
 Selenschwefelkohlenstoff 319.  
 Semicarbazid 134.  
 Senarmontit 270.  
 Serienspektren, Formel 701, 702.  
 Serpentin 277, 444.  
 Sicherheitslampe 321.  
 — -sprengstoffe 668.  
 — -zündhölzer 235.  
 Siderit 616.  
 Siderite 601.  
 Sidotsche Blende **512**, 689.  
 Siedepunkterhöhung 49, 50.  
 Siemens - Martin - Verfahren 607.  
 Sikkative 596.  
 Silane sind Siliciumwasserstoffe.  
 Silber 536—544; Eigenschaften 538; Gewinnung 536, 537; kolloides 539; Konstanten, Vorkommen 536; molekulares 540; Preis 537; quantitative Bestimmung 544; Verbindungen 540—544; Silber-spiegel 539.  
 — -acetat 542.  
 — -acetylid 338, 542.  
 — -arsenit 260.  
 — -azid **136**, **541**.  
 — -bromid 543.  
 — -carbonat 542.  
 — -chlorid 542.  
 — -chlorit 202.  
 — -cyanid 544.  
 — -fluorid 223.  
 — -fulminat 314.  
 — -glanz 536, 538.  
 — -jodid 544.  
 — -kupferglanz 536.  
 — -natriumthiosulfat 170, 543.  
 — -nitrat 541.  
 — -nitrit 118, **542**.  
 — -oxalat 542.  
 — -oxyd 540.  
 — -perjodat 218.  
 — -phosphat, tertiäres 248, 542.  
 — -phosphit 252.  
 — -rhodanid 544.  
 — -spiegel 539.  
 — -sulfat 542.  
 — -sulfid 542.  
 — -superoxyd 81.  
 Silicam 351.  
 Silicide 341.  
 Silicium 339—359; Eigenschaften und Darstellung des elementaren 339—341; Verbindungen 341—359.  
 — -amid 351.  
 — -bronze 527.  
 — -carbid 279, **341—343**.  
 — -chloroform 353.  
 — -dioxyd 344—351; chemisches Verhalten 347, 348; geschmolzenes (Quarzgut) 346, 347;



- Vorkommen als Mineral 344—346; wasserhaltiges 348—351.
- Silicium-disulfid 351.
- fluorid 354.
- fluoroform 355.
- fluorwasserstoffsäure 354; Salze 355; vgl. auch Kieselflußsäure.
- imid 351.
- nitrid 351.
- stickstoffhydrid 351.
- tetra-chlorid 351—353.
- — -fluorid 354.
- wasserstoffe 355—359.
- Silico - ameisensäureanhydrid 354.
- mesoxalsäure 353.
- oxalsäure 353.
- Silikate der Metalle und Alkalien 347 und unter den Metallen; Aufschließen von Silikaten 222, 355.
- Sillimanit 485.
- Siloxikon 343.
- Silundum 342.
- Silundumofen 343.
- Skorodit 616.
- Smalte 467, 627.
- Smaragd 473.
- Soda 431—434.
- Sodaprozeß nach Leblanc 432, nach Solvay 433.
- Soffionen 366.
- Sol **349**, vgl. auch kolloide Lösungen.
- Solvate 58.
- Solvay-Sodaprozeß 433.
- Sonne, Spektrum 712; Vorkomm. d. Elemente 712.
- Sorelelement 449.
- Sozjodol 213.
- Spannungsreihe, elektrische, der Metalle 385.
- Spateisenstein 602.
- Speerkies 613.
- Speiskobalt 256, 623, 627.
- Spektral-analyse 38, 711.
- linien, Stärke 711.
- Spektrum, diskontinuierliches und kontinuierliches 328; der Edelgase 651—653; Umkehr des Spektrums 399, **423**, 712.
- Spezifische Wärme und Atomgewicht 374.
- Spiegel-bildisomerie 681.
- eisen 592, **606**.
- fabrikation 515, 529.
- metall 256.
- Spießglanz 269, 274.
- Spießsafran 274.
- Spinell 475, **481**.
- Spinthariskop 689.
- Spiritus fumans Libavii 555.
- nitri fumans 102.
- Spodumen 440.
- Spratzen 527, 538, 569, 637.
- Spreng-gelatine 669.
- kapseln 314, 666.
- mischungen mit flüssiger Luft als Sauerstoffträger 669—672.
- pulver 661.
- stoffe 661—672; Beständigkeit gegen Schlag und Hitze 665; Detonationsgeschwindigkeit 663; Energieentwicklung (Tabelle) 664.
- Stahl 606.
- Stahlwässer 616.
- Stannate 555.
- Stannichlorid 555.
- Stannifluorid 556.
- Stannin 552.
- Stanniol 552.
- Stannioxyd 555.
- Stanni-, Stannosalze 554
- 556, siehe auch unter Zinnsalze.
- Stannisulfid 556.
- Stannite 554.
- Stanno-acetat 554.
- chlorid 554.
- hydroxyd 554.
- nitrat 554.
- oxyd 554.
- sulfat 554.
- sulfid 554.
- Stärke einer Säure **108**, **162**, 246, 299.
- Staßfurter Salze 396.
- Status nascendi 53.
- Stefan - Boltzmann - sches Gesetz 445, 496.
- Steingut 487.
- Steinkohle 288.
- Steinsalz 396, **427**, **428**, 436; blaues 398, 428.
- Steinzeug 487.
- Stereochemie anorganisch. Verbindungen 677—681.
- Stereochromie 348.
- Stickgas ist Stickstoff.
- Stickoxyd 112—117; Additionsverbindungen 116, 117; Bild. aus Ammoniak 99; Gleichgewicht zwischen Sauerstoff, Stickstoff und Stickoxyd 115.
- disulfonsaures Kalium 176.
- eisenverbindungen 116, **622**.
- ferrosulfat 116, 614, 622.
- Stickoxydul 110—112.
- Stickstoff 85—138; aktiver 86; Atomgewicht 91; Darstellung 84, 85; elementarer 83—87; fester 85; Konstanten, Vorkommen 83; Löslichkeit in Wasser 85; Nachglühen 86; Nachweis in organischen Substanzen 411; Stabilität des Moleküls 120; Verbindungen 87—138; Verflüssigung 84 (Abb.).
- cyanitan 361.
- dioxyd 122—125; Spaltung mit Wasser 124.
- pentasulfid 174.
- pentoxyd 110.
- sesquioxyd 117.
- trioxyd 117.
- wasserstoffsäure 135—138.
- Stöchiometrie 26.
- Strahlungsdruck 715.
- Strahlungsmesser siehe Photometer.
- Straß 369, 466.
- Streichhölzer siehe Zündhölzer.
- Strontianit 467.
- Strontium und Verbindungen 467—469.
- Strukturisomerie 679.
- Strukturlehre, neuere anorganische 673—684.



- Struvit 451.  
 Sublimat 519; -pastillen 520.  
 Sulfamid 176.  
 Sulfammonium 174.  
 Sulfanilsäure 121.  
 Sulfarsenige Säure, Sulfarsenite 264.  
 Sulfate 156.  
 Sulfide 145; Molekulargewicht, „sekundäre“ 512.  
 Sulfinsäure, Struktur 677.  
 Sulfite, Struktur 152, 677.  
 Sulfitzellstoff 150.  
 Sulfo-arseniate 264.  
 — -cuprobaryumpolythionat 236.  
 — -gruppe 152, Austausch gegen Hydroxyl 163, 406.  
 Sulfone **173**, 677.  
 Sulfonsäuren, Sulfogruppe **152**, 163.  
 Sulfopersäure 166.  
 Sulfosalze 146.  
 Sulfoxyarseniate 264.  
 Sulfoxylsäure 167.  
 Sulfozinnsäure 556.  
 Sulfurieren 163; mit Chlor-sulfonsäure 173.  
 Sulfurylchlorid 172.  
 Sulfurylfluorid 173.  
 Sumpferz 616.  
 Sumpfgas 320.  
 Superoxyde, Struktur 564.  
 Superphosphat 465.  
 Sylvin 396; blauer 398.  
 Syngenit 397; künstlicher 461.  
**T**alk 444.  
 Talkerde 447.  
 Talmi 528.  
 Tantal, Tantalverbindungen 571.  
 Tartarus 414; emeticus, stibiatus 271.  
 Tautomerie **119**, 165.  
 Taylor-Ofen 317.  
 Teclubrenner 330.  
 Tellur und Verbindungen 180—183.  
 — -blei 180.  
 — -goldsilber **180**, 545.  
 — -schwefelkohlenstoff 319.  
 Tellur-silber 180.  
 — -wismut 180.  
 Temperatur u. Lichtemission 328; vgl. auch Stefan-Boltzmannsches Gesetz.  
 Temperaturen, Messung hoher 646; vgl. auch Stefan-Boltzmannsches Gesetz.  
 Temperguß 606, 607.  
 Terbium 498.  
 Terrakotta 487, 488.  
 Tetra-borsäure 369.  
 — -chloräthylen 337.  
 — -chlorkohlenstoff 323.  
 — -metaphosphimsäure 255.  
 — -methyl-ammoniumhydroxyd 417.  
 — — -basenpapier 82.  
 — — -diaminodiphenylmethan 82.  
 — -phosphortri-, heptasulfid 253.  
 — -thionsäure 170.  
 Thallium und Verbindungen 505—507.  
 — -salze, Analogie mit Diphenyljodoniumsalzen 217.  
 Thallohydroxydpapier 82.  
 Thenardit 436.  
 Thenardsblau **481**, 628.  
 Thermit 478.  
 Thermoelement 340, 646.  
 Thermolumineszenz 230.  
 Thioantimonate 275.  
 Thiocarbaminsaures Ammonium 320.  
 Thioimidquecksilber 174.  
 Thiokohlensäure 320.  
 Thionylchlorid 172.  
 Thionylgruppe 172.  
 Thiophen 253.  
 Thiophosphate 253.  
 Thioschwefelsäure 169.  
 Thomasschlacke **225**, 465, 607.  
 Thomasverfahren 607.  
 Thomsonsche Regel 531.  
 Thorianit 492.  
 Thorit 492.  
 Thorium und Verbindungen 493—497; als Radioelement 696, 697, **698**.  
 Thoriumsubphosphat 251, 493.  
 Thulium 503.  
 Tigerauge 344.  
 Tinkal 367.  
 Tinten 615; sympathetische 629.  
 Titan und Verbindungen 361—364.  
 Titanit 361.  
 Tombak 509, **528**.  
 Ton 486.  
 Tonen von Photographien 543.  
 Tonerde 480—482; essigsaure 482; kolloide 481.  
 Tonerdelacke 482.  
 Tonwaren 485—489.  
 Topas 219.  
 Torf 289.  
 Trasse 456.  
 Traubenzucker, Nachweis 529.  
 Trauzblock 664.  
 Treibprozeß 536.  
 Tribolumineszenz 260, 512.  
 Tricarboniumdisulfid 319.  
 Trichloräthylen 337.  
 Tridymit 347.  
 Trimercurialdehyd 314, **338**.  
 Trimetaphosphimsäure Salze 255.  
 Trimethylamin 447.  
 Trinitrophenol 669.  
 Trinitrotoluol 669.  
 Trinkwasser, Reinigung, durch Ozon 82; von Eisen 616.  
 Trioxymercuriessigsäure 522.  
 Tripel 346.  
 Triphenyl-methan 484.  
 — -methyl 251, 378.  
 Triphylin 440.  
 Trisiliciumoktochlorid 353.  
 Trisulfimid 176.  
 Trithiokohlensäure 318.  
 Trithionsäure 170.  
 Trocknen von Gasen 34, 70, 94, 244.  
 Troilit 613.  
 Trommersche Probe 529.  
 Trona 431.  
 Tropfsteine 464.



- Tschugajews Reagens 627.  
 Tunkzündhölzer 200, **235**.  
 Türkis 476, **485**.  
 Turmalin 475.  
 Turnbullsblau 620.  
 Turpethum minerale 517.  
 Tyndalleffekt 58.  
 Tyrojodin 211.
- Überchlor-säure 202—206.  
 —-saures Kalium 410.  
 Über-chromsäuren 75, 580.  
 —-gangspunkt siehe Umwandlungspunkt.  
 —-jodsäure 217.  
 —-mangansäure 598—600.  
 —-sättigte Lösung 437.  
 —-schwefelsäure 166.  
 Ultramarin 489, 490; Theorien der Färbung 143, 147, 489.  
 Umkehr des Spektrums 399, **423** (Abb.), 712.  
 Umkehrbare Reaktionen siehe Gleichgewicht.  
 Umwandlungspunkt **141**, 436, 520, 552.  
 Undurchsichtigkeit u. elektrisches Leitvermögen 279, **374**.  
 Unter-bromige Säure 210.  
 —-chlorige Säure 196—198.  
 —-jodige Säure 216.  
 —-phosphorige Säure 252; Strukturformel 676.  
 —-phosphorsäure 250.  
 —-salpetersäure 124.  
 —-salpetrige Säure 121, 122.  
 —-schwefelsäure siehe Dithionsäure.  
 —-schweflige Säure 167.  
 Uran und Verbindungen 588—591; Radioaktive Zerfallsprodukte des Urans 695.  
 —-blei 697.  
 —-carbid 327.  
 —-mineralien, Alter 697; Gehalt an Radium 689.  
 —-pecherz 588.  
 Uranylsalze 590; radioaktive Wirkungen 688.  
 Urao 431.  
 Urelemente 700.
- Vakuum, Herst. mittels Kokoskohle 285; mittels Kohlensäure 294.  
 Valenz, Definition 46, 47; elektrostatische Auffassung 381, 518; Erweiterung der Valenzlehre 634, 673—684; Haupt- und Nebenvalenzen 673—676; Gesetzmäßigkeiten der Valenz 391; -ladung 379; schwankende 391, 392.  
 Vanadin u. Verbindungen 568—570.  
 Vanadinit 569.  
 Vanadinsaures Silber als Katalysator 154.  
 Varek 431.  
 Verbindungen 7, 24—31; dualistische Theorie von Berzelius 96; Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen 27, 28; V. im Gegensatz zu Gemischen 6, 7, 18, 19.  
 Verbrennung 15—17.  
 Verbrennungs-erscheinungen im Sauerstoff 21—23.  
 —-wärmen 22, 295.  
 Vergiften von Katalysatoren siehe unter Kontaktgifte.  
 Vergolden 412, **548**.  
 Verkalkung 5, **17**.  
 Vernickeln 412.  
 Verpuffung 308, **662**.  
 Versilbern 538, 539.  
 Verteilungssatz **191**, 208, 213, 286.  
 Viehsalz 428.  
 Viskose 319.  
 Viskosität 161.  
 Vitriole 163; Hydrate 682.  
 Vitriolöl 153.  
 Vitriolschiefer 482.  
 Vivianit 615.  
 Volhardsche Kupferbest. 535; Silberbestimmung **544**.  
 Vulkanisieren **141**, 274.
- Wackenrodersche Flüssigkeit 170.  
 Wad 591.
- Wasser 54—70; Aggregatzustände 63—67; Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen 65, 66; Dissoziation 68; gefrierendes, als Sprengmittel 63; Härte 464; Ent härten 427, 490; Konstanten 54 (Schmelzpunkt, Siedepunkt, spez. Gewicht v. Eis, Wasser und Wasserdampf), 57 (Dielektrizitätskonstante), 63 (Schmelzwärme), 64 (molekulare Gefrierpunktserniedrigung), 65 (Erniedrigung des Gefrierpunkts durch Druck, Sättigungsdruck des Wasserdampfes), 66 (Verdampfungswärme, kritische Temperatur, kritischer Druck), 68 (Bildungswärme, Dissoziation); W. als Lösungsmittel 58; Nachweis 70, 362, 562, in Alkohol 531; quantitative Bestimmung 70; reaktionbegünstigende Wirkung 151, 307; Reinigung 55, 56; Schutzwirkung 200; Zersetzung durch Metalle 32, durch im Lichtbogen geschmolzenes Fe 68, durch Elektrolyse 39, 43.  
 —-blei 581.  
 —-dampfdestillation 227.  
 —-gas 33, **301**.  
 —-glas **348**, 427.  
 —-stoff **31—53**; Bestimmung neben Methan 201; Darstellung **32—34**, **337**, 341, 454, 609; Eigenschaften **34—41**; flüssiger 34; Konstanten 31; Legierungen 36, 37; naszierender 53; Spektrallinien 38; Verbrennungswärme 37; Vorkommen 31; Wärmeleitfähigkeit 36.  
 — — -ballon 35.  
 — — -elektrode 385.



- Wasser-stoff-flamme 38.  
 — — -ionen, Konzentration in Wasser 56; Ladung eines Ions 57.  
 — — -peroxyd **70—77**, 370, 400, **426**, 471, 514; Auftreten bei der Autoxydation 76, 77, 498; Bildungsweisen, Konstanten, Vorkommen 70—72; Eigenschaften 73—77; elektrolytische Darstellung 166; oxydierende und reduzierende Wirkung **74, 75**, 202; Säurenatur, Peroxyde 75, 76; Strukturformel 77.  
 — -zersetzungsapparate 39 (Abb.), 43 (Abb.).  
 Wavellit 485.  
 Weichlot 553.  
 Weichmanganerz 595.  
 Weinstein 414.  
 Weinsteinöl 413.  
 Weiß-blech 553; Entzinnung 553.  
 — -bleierz 556, **561**.  
 — -feuer 263.  
 — -gußmetall 269, **528**.  
 — -nickelkies 623.  
 — -spießglanzerz 270.  
 Weldon-Verfahren 184, **596**.  
 Wertigkeit siehe Valenz.  
 Westonelement 513.  
 Wettersicherheit v. Sprengstoffen 668; schlagende Wetter 320.  
 Widmannstättensche Figuren 601.  
 Willemitt 690.  
 Williams Violett 620.  
 Wismut und Verbindungen 565—568.  
 Witherit 469, **473**.  
 Wolfram u. Verbindungen 586—588.  
 Wolframit 586.  
 Wolframstahl 586.  
 Wollastonit 465.  
 Wollschweiß 412.  
 Wölsendörfer Flußspat 219.  
 Woodches Metall 566.  
 Wulfenit 580.  
 Würfelierz 616.  
 Würfelsalpeter 435.  
 Würtzit 512.  
 Xanthogensäure 317, 319.  
 Xenon 653.  
 Xenotim 492.  
 Ytterbinderden 500.  
 Yttererden 492, 499.  
 Yttrium 499.  
 Ytrotantalit 492.  
 Zaffer 627.  
 Zahnschmelz 219.  
 Zechsteinmeer 396.  
 Zellulose, Gewinnung aus Holz 150.  
 Zementation 608.  
 Zemente 456.  
 Zementit 608.  
 Zementkupfer 526.  
 Zeolithe 490.  
 Zerstäuber, Beckmannscher, zur Demonstration der Flammenfärbung 394 (Abb.).  
 Ziegelsteine 488.  
 Ziervogel-Prozeß 537.  
 Zincum sulfuricum ist Zinksulfat.  
 Zink 508—512.  
 — -ammoniaksalze 511.  
 — -arsenid 266.  
 Zinkat 511.  
 Zink-blende 138, 508, **512**; Sidotsche Blende **512**, 689.  
 — -carbonat 511.  
 — -chlorid 511.  
 — -fluorid 224.  
 Zink-glas 508.  
 — -hydrazid 133.  
 — -legierungen 509.  
 — -oxyd 510.  
 — -schaum 536.  
 — -spat 508.  
 — -staub 508; Verwendung 510.  
 — -sulfat 511.  
 — -sulfid 512.  
 — -vitriol 511.  
 — -weiß 510.  
 Zinn 551—556; metallisches 551—553.  
 — , Verbindungen 554—556; graues 552.  
 — - siehe auch Stann-  
 — -asche 553.  
 — -baum 552.  
 — -chlorid 555.  
 — -chlorür 554.  
 — -dioxyd 555.  
 — -geschrei 552.  
 — -kies 552.  
 — -komposition 555.  
 Zinnober 514, 522.  
 Zinn-oxydul 554.  
 — -pest 552.  
 — -salz 554.  
 — -säure 555.  
 — -stein 551, 555.  
 — -sulfid 556.  
 — -tetrabromid 556.  
 — -tetrachlorid 555.  
 Zirkonium und Verbindungen 364—366.  
 Zünd-blättchen 409.  
 — -hölzer 200, **234—236**, 409.  
 — -kirsche 471.  
 — -schwamm 234.  
 Zündung von Schießstoffen 665, 666.  
 Zündwaren 234—236.  
 Zwang, Prinzip vom kleinsten **65, 114, 301**, 417.  
 Zwischenladung 666.



## Namenregister.

- A**begg 418.  
 Abegg u. Bodländer 386.  
 Abel 663.  
 Acheson 341.  
 Agricola 4.  
 Albertus Magnus 3.  
 d'Alembert 65, 114.  
 Allen, E. T. 613.  
 Amadori 57.  
 Anaxagoras 28.  
 d'Ans, J. 76.  
 Anschütz 273, 336.  
 Armstrong 409.  
 Arnold 82.  
 Arrhenius 62, 289, 293, 378, 715.  
 Arthur, Mac 546.  
 Askenasy 598.  
 Auer v. Welsbach 491, 495, 500, 501, 503.  
 Auger, V. 142.  
 Augustin 537.  
 Avicenna 3.  
 Avogadro 6, 44, 47, 89, 187, 240, 352, 375.  
**B**ach, A. 71.  
 Baco, Roger 3.  
 Bacon von Verulam 4.  
 v. Baeyer, A. 77, 205, 236.  
 v. Baeyer u. Villiger 83, 119, 172.  
 Baker 181.  
 Balard 207.  
 Balmer 701, 702.  
 Bannow 214.  
 Basilius Valentinus 3, 4, 152, 269, 627.  
 Baskerville u. Bennet 265.  
 Baumann 211.  
 Baur, E. 278, 354.  
 Baumé 161.  
 Bazlen 168.  
 Beckert 601.  
 Beckmann, E. 64, 142, 171, 178, 180, 218, 394.  
 Becquerel, H. 688.  
 Bellucci, J. 626.  
 van Bemmelen 350.  
 Benedicks 500.  
 Benrath 507.  
 Bergmann 5.  
 Berkefeld 54.  
 Bernthsen u. Bazlen 167.  
 Berthelot 114, 134, 166.  
 Berthollet 167, 184, 197, 541, 659, 661.  
 Berzelius 96, 177, 323, 339, 377, 493.  
 Bessemer 607.  
 Bettendorf 261.  
 Biehringer, J. 165.  
 Biltz, H. 48, 147, 367.  
 Biltz, H., u. Meyer, V. 257.  
 Biltz, W. 263, 359, 475, 485, 500.  
 Biltz 260, 543.  
 Binz 168.  
 Birckenbach 567.  
 Birkeland u. Eyde 128.  
 Black 5, 395.  
 Bloch, J. 147, 257.  
 Bodenstein, M. 652.  
 Bodländer 546.  
 Böhm 335, 452.  
 Bohr 701, 702, 703, 705, 709.  
 Boltwood 696.  
 Boltzmann 296.  
 Borchers 342, 361, 422, 452, 453.  
 Bosch, C. 90.  
 Boßhard, E. 168.  
 Böttcher 235.  
 Böttger 487, 659.  
 Boudouard 301, 496.  
 Boyle 5, 34, 226.  
 Boyle-Mariotte 44.  
 Brandt 4, 225, 228, 627.  
 v. Braun 446.  
 Brauner, B. 181, 264, 390, 498.  
 Bredig 73, 134, 306, 309, 549, 639.  
 Briner, E. 193.  
 Brodie 657.  
 Browne 135.  
 Brühl 77.  
 Bruhns 346.  
 Brunck, O. 168, 306, 549, 571, 627.  
 Bruni 57.  
 Bullacke 266.  
 Bullrich 434.  
 Bunsen 264, 438, 439, 476, 652.  
 Bunsen u. Roscoe 187, 445.  
 Bunte 496.  
 Burgess, L. L. 631.  
 Busch 106.  
**C**agniard de la Tour 66.  
 Cahours 240.  
 Carey Lea 539.  
 Casciorolus, Vincentius 4, 462.  
 Cassius 548, 639.  
 Castner 422.  
 Cavendish 5, 125, 652.  
 Cavendish u. Watt 32.  
 Chapmann 195.  
 Charles 35.  
 Chatelier, Le 65, 114, 454, 496, 646.



- Chatelier, Le, u. Boudouard 496.  
 Chatin 210.  
 Chance u. Claus 140.  
 Chancel 200, 235.  
 Clarke, F. W. 9.  
 Claus 635, 648.  
 Clausius 62.  
 Cleve 651.  
 Goehn, A. 296, 417, 515.  
 Cohen 552.  
 Constantinus Africanus 269.  
 Cossa 641.  
 Costeau, N. 140.  
 Coulomb 702.  
 Courtois 210.  
 Coward 39.  
 Credé 539.  
 Greford 306.  
 Cronstedt 623.  
 Crookes 125, 506.  
 Curtius, Th. 132, 135.  
 Curie, M. 689, 696.  
 Curie, M., u. Debieerne, A. 689, 696.  
 Curtman, L. J. 638.  
**D**afert u. Miklaur 441, 468, 469.  
 Dalton 6, 30.  
 Dammer u. Tietze 139.  
 Daniell 38, 39, 531.  
 Davy 184, 194, 320, 321, 395, 421, 444, 639.  
 Deacon 185, 190, 458, 533.  
 Debye, P. 282, 705, 706.  
 Delarive 77.  
 Dellwik-Fleischer 302.  
 Demokritos 28.  
 Dennis, L. M. 181, 182.  
 Dennstedt u. Göhlich 134.  
 Devarda 106.  
 Deville 110, 339, 476.  
 Dewar, J. 20, 34, 284.  
 Dewar, J., u. Jones, H. O. 319.  
 Diels, O. 245, 316.  
 Diesbach 619.  
 Dimroth 521.  
 Dippel 619.  
 Dixon 307.  
 Döbereiner 52, 235, 388.  
 Doelter 279.  
 Doeltz 472, 559, 560.  
 Dolezalek 564.  
 Donath u. Bräunlich 289.  
 Donath, E., u. Lang, A. 282.  
 Doppler 711.  
 Dougall 125.  
 Draper 187.  
 Droßbach 495.  
 Drude 378, 380.  
 Drummond 39, 455.  
 Duden 132.  
 Duhamel 395.  
 Dulong 194.  
 Dulong u. Petit 374, 375, 376, 399, 422, 474.  
 Dumas 47, 48, 323, 377.  
 Dusart 231.  
 Dyar u. Hemming 433.  
**E**berhard 499.  
 Ebert u. Scheiner 714.  
 Ebler, E. 131, 133.  
 Eder 310, 531.  
 Eder u. Miethe 531.  
 Edison 625.  
 Egg, J. 315.  
 Eggert, J. 665.  
 Eggert, J., u. Schimank, H. 338.  
 Ehrlich 259.  
 Elbs u. Fischer 564.  
 Elster u. Geitel 381.  
 Engel 400, 412.  
 Engler, O. 76, 337, 498.  
 Ephraim 176, 440.  
 Erdmann 103, 121, 238, 633.  
 Erdmann, E. 294, 398.  
 Erdmann, H. 253.  
 Erdmann, O. L. 552.  
 Escales, R. 654.  
**F**abry 80.  
 Fajans, K. 9, 695, 708.  
 Fajans u. Beer 694.  
 Faraday 194, 378, 379, 530.  
 Fehling 529, 530, 534.  
 Fichter, Fr. 217, 474.  
 Fischer, Franz 43, 71, 78, 80, 290, 309, 340, 602, 652.  
 Fischer, W. 594.  
 Fleitmann u. Henneberg 250.  
 Forrest 546.  
 Förster, F. 116, 129, 170, 198, 363, 385, 639.  
 Foster, W. 264.  
 Fourcroy 167.  
 Fowler 259.  
 Frankland 651.  
 Franklin, E. C. 535.  
 Frasch 139.  
 Fraunhofer 423, 712.  
 Frémy 175.  
 Friedländer 207, 278.  
 Friedrichs, F. 133.  
 Friemann u. Wolff 320.  
 Fröhlich 453.  
**G**adolin 492.  
 Gahn 246.  
 Gallo 220.  
 Gattermann 340, 353.  
 Gattermann u. Winkler 339.  
 Gauß 65, 114.  
 Gautier 210, 306.  
 Gay-Lussac 34, 43, 44, 158, 405.  
 Geber 3.  
 Gehlen u. Bullacke 266.  
 Gibbs 67, 633.  
 Giesel 512.  
 Gill 139.  
 Glascock 467.  
 Glaßmann, B. 475.  
 Glauber 4.  
 Gmelin 489.  
 Goldstein 78.  
 Goldschmidt, H. 478, 480, 573, 592.  
 Goulard 561.  
 Grabau 422.  
 Grabowski 244.  
 Graebe 185.  
 Grätz, L. 36, 72, 479, 703, 709.  
 Graham 349.  
 Grandmougin 135.  
 Greeff, A. 223.  
 Grignard 446.  
 Großmann, H. 627.  
 Grove 69, 70.  
 Grün, A. 368.  
 Grüttner, G. 446.  
 Guignet 574.  
 Guimet 489.  
 Guinchant u. Gernez 260.  
 Goldberg u. Waage 241, 429.  
 Guntz, A. 467.  
 Gutbier, A. 36, 106, 134, 181, 183, 539, 549, 639, 643, 646.  
 Gutzeit 268.  
 Guye, Ph. A. 115.



- Haber, F. 69, 77, 90, 106, 126, 128, 131, 296, 381.  
Haber u. Moser 296.  
Hahn, O. 698.  
Hampson 20.  
Hantzsch, A. 122, 176, 177, 360, 378, 630.  
Hantzsch u. Kaufmann 122.  
Hantzsch u. Sauer 121.  
Harries, C. 79, 82, 83.  
Hartley 80.  
v. Haßlinger u. Wolf, J. 278.  
Hattchett 621.  
Hauser, O. 362, 475.  
Häusser 130.  
Hayhurst 78.  
Hedvall, J. A. 447, 481, 510, 628, 629.  
Helbig 110.  
Hellriegel 86.  
v. Helmholtz, H. 62, 378, 531.  
van Helmont 4.  
Hempel, W. 15, 42, 88, 179, 182, 226, 304, 331.  
Henry-Dalton 191.  
Hentschel 194.  
Heraeus 514, 636.  
Hérault 476, 477.  
Herz, W. 567.  
Hevesy u. Paneth 694.  
Heycock 376.  
Hildebrandt 19.  
Hilpert, S. 610, 611.  
Hilpert u. Dieckmann, Th. 308.  
Hittorf 232, 379.  
Hofacker 275.  
van 't Hoff 60, 61, 242, 397.  
Hoffmann, J. 143.  
Hoffmann, R. 489.  
Hofmann, A.W. 43, 47, 401.  
Hofmann, K. A. 147, 176, 201, 206, 238, 279, 287, 307, 321, 338, 362, 400, 447, 448, 449, 490, 502, 512, 522, 564, 585, 586, 590, 621, 632.  
Hofmann, K. A., u. Hock, H. 136.  
Hofmann, K. A., u. Küspert 131.  
Hofmann, K. A., u. Marburg, E. 519.  
Hofmann, K. A., u. Sand, J. 327.  
Hofmann, K. A., u. Schmitt, G. 306.  
Hofmann, K. A., u. Schumpelt, K. 310.  
Hofmann, K. A., u. Strauß 696.  
Hofmann, K. A., u. Vetter, R. 287.  
Hofmann, K. A., u. Wagner, 521.  
Hofmann, K. A., u. Wiede, F. 318, 622.  
Holmberg 502.  
Hönigsmid, O. 697, 704.  
Höpfner 422.  
Howard 315.  
Howley 125.  
Humboldt 43.  
Hosvay 338.  
Jaeger, F. M. 181.  
James 503.  
Jannasch 132.  
Jänecke, E. 457.  
Janssen 651.  
Job 498.  
Johnson u. Matthey 644.  
Jordis 350.  
Jordis u. Meyer 271.  
Jørgensen 368, 632.  
Jorissen 76.  
Joule 380.  
Joyner 76.  
Kahlenberg 441.  
Kamerlingh Onnes 34.  
Kammerer 235.  
Kappeler 217.  
Kassner 565.  
Kayser u. Runge 712.  
Keiser 535.  
Lord Kelvin 701.  
Kernbaum, M. 71.  
Kessler 158.  
Kipp 33.  
Kirchhoff 399, 423, 438, 712.  
Klaproth 5, 395, 492.  
Klason, P. 258.  
Knapp, A. 52.  
Knecht 363.  
Knietzsch 153.  
Knoevenagel 132.  
Koch, M. 129.  
Koenig, A. 86.  
Koenig, A., u. Elöd, E. 115.  
Kohlschütter, V. 116, 117, 256, 539, 590.  
Kolbe 79.  
Korn, A. 178.  
Köthner 181.  
Köttig 489.  
Kowatsch u. Baldus 670.  
Krafft 181.  
Krafft u. Neumann 243.  
Krause, E. 446.  
Kremann, R. 180.  
Kreusler, H. 507.  
v. Kügelgen 453.  
Kühne 367.  
Kunkel 4, 226, 228.  
Küspert 539.  
Küster, F. W. 431.  
v. Laar 417.  
Laming 411, 612.  
Lampadius 317.  
Lamy 506.  
Langer 624.  
Langmuir 51, 52.  
v. Laue, M. 286, 351, 686.  
v. Laue u. Bragg 702.  
Lavoisier 5, 16, 17, 20, 32, 102, 516.  
Lebeau, P. 180.  
Leblanc 413, 432, 433, 434, 436, 449, 461.  
Le Blanc 116, 422.  
Leclanché 596.  
Lecoq de Boisbaudran 502, 504.  
Ledebur 601.  
Lehmann, K. B. 185.  
Lemerz 152.  
Lenard, P. 709.  
Lenher 181, 183.  
v. Lepel, F. 125.  
Ley, H. 533, 683.  
Libavius 4, 555.  
v. Liebig, J. 274, 315, 411, 539.  
Liesegang, R. E. 143.  
Linck, G. 232.  
Linde 20, 670, 672.  
Lipowitz 566.  
v. Lippmann, E. 3.  
Lobry de Bruyn 130, 667.  
Lockyer 651, 714.  
Lorentz 381.



- Loschmidt 50.  
 Lossen 130.  
 Lottermoser 263.  
 Lullus, Raimundus 3.  
 Lunge 112, 121, 159, 161, 165.  
 Luther, R. 519, 541.  
  
**M**agnus 641.  
 Manchot, W. 77, 78, 117, 165, 304.  
 Marc, R. 178, 499.  
 Markwald, W. 694, 696, 698.  
 Markwald u. Krafft 181.  
 Marcus Graecus 655.  
 Marggraf 5, 226, 395.  
 Marignac 77, 266.  
 Marsh 266, 267, 268.  
 Martin, G. 351.  
 Martius 370.  
 Marum 77.  
 Mathesius 601.  
 Maxwell 715.  
 Meidinger 531.  
 Mendelejeff 359, 389, 393, 499, 504, 700.  
 Meyer, Friedrich 188.  
 Meyer, H., u. Steiner, K. 287, 317.  
 Meyer, J. 168.  
 Meyer, Lothar 386, 389, 504, 700.  
 Meyer, Richard 337.  
 Meyer, R. J. 212.  
 Meyer, R. J., u. Hauser, O. 493.  
 Meyer, Stefan, u. v. Schweidler, Egon 690.  
 Meyer, V. 48, 49, 217, 279.  
 Meyer, V., u. Biltz, H. 227.  
 Miethe 480, 531, 569.  
 Milbauer 186.  
 Millon 518.  
 Miolati 582.  
 Mitscherlich 230, 231, 262.  
 Möbius 537.  
 Mohr 615.  
 Mohs 276.  
 Moissan, H., 167, 172, 218, 219, 220, 221, 278, 307, 323, 363, 370, 452, 592.  
 Mond, L. 624, 628.  
 Montgolfier 35.  
 Moseley 703, 707.  
 Moser, L. 530.  
  
 Mühlhäuser 370.  
 Müller, E. 199, 217, 530.  
 Müller, F. C. G. 321.  
 Muthmann 141, 441, 598.  
 Muthmann u. Clever 174.  
 Muthmann u. Hofer 114, 125.  
 Muthmann u. Weiß 581.  
 Mylius 183, 369.  
  
**N**ernst, W. 49, 67, 114, 115, 247, 296, 376, 385, 407, 418.  
 Nernst u. Bose 496.  
 Neßler 97, 520.  
 Netto 421, 476.  
 Neumann 453, 670.  
 Neville 376.  
 Nichols 335.  
 Nilson u. Pettersson 484.  
 Nobel, Alfred 666, 668, 669.  
 Nobel u. Abel 657.  
 Noelting 135, 227.  
 Norris 181.  
  
**O**dén, Sven 142.  
 Odling u. Lunge 458.  
 Oesterheld, G. 100.  
 Ohmann, O. 509.  
 Olivari 178.  
 Olsson, O. 588.  
 Olszewski 34.  
 Onnes, H. K. 34, 651.  
 Orsat 304, 305.  
 Ostwald, W. 27, 51, 195, 409, 434, 516.  
 Öttel 530.  
  
**P**aal, C. 52, 337, 643, 644.  
 Palmieri 651.  
 Paracelsus 4, 515, 627.  
 Parkes 536, 557.  
 Pattinson 536, 557.  
 Pauling 126, 128.  
 v. Pechmann 132.  
 Peligot 579.  
 Pellini 181.  
 Perrot 331.  
 Peyrone 641, 678.  
 Pfeffer 60.  
 Pfeiffer, P. 446, 683, 685.  
 von der Pfordten 541.  
 Pickering 161.  
 Pictet 290.  
 Piloty u. Stock 263, 264.  
 Pintsch, J. 587.  
  
 Piobert 661.  
 Plattner 187, 546.  
 Plinius 591.  
 Plücker 38.  
 Podszus, E. 365.  
 Prandtl, W. 172, 180, 278, 569, 570.  
 Prandtl, W., u. Bleyer, B. 478.  
 Precht 140, 450.  
 Preuner, G. 145.  
 Prieß, O. 71.  
 Priestley 5, 17, 20, 102.  
 Prout 700, 708.  
 Pukall, W. 55, 349.  
  
**Q**uincke 624.  
  
**R**abe 507.  
 Raimundus Lullus 3.  
 Ramsey 84, 108, 376, 441, 650, 651, 652, 691, 694, 699.  
 Raschig 116, 131, 132, 133, 136, 159, 165, 175, 176, 195, 435.  
 Rayleigh 84, 125, 650, 652.  
 Reich u. Richter 505.  
 Reinders, W. 543.  
 Reiset 641, 678.  
 Reynolds u. Taylor 159.  
 Rhead u. Wheeler 287.  
 Riecke, E. 379.  
 Riesenfeld, E. 81, 470, 471, 580.  
 Rimbach 513.  
 Rinman 510, 629.  
 Rodt, V. 613.  
 Rohmer, M. 265.  
 Roscoe-Schorlemmer 167.  
 Rose, G. 264, 541, 566, 572.  
 Rose u. Weber 167.  
 Rosenheim, A. 152, 216, 250, 271, 362, 582, 584, 586, 591, 618.  
 Rosenheim u. Pinsker 250, 251.  
 Roß 601.  
 Rößler 462.  
 Roth, K. 667.  
 Roth, W. A. 278.  
 Rothmund 452.  
 Roussin 622.  
 Rowland 712.  
 Rubens 496.  
 Ruberg 508.



- Ruff, O. 171, 173, 174, 278,  
342, 363, 365, 420, 441,  
480, 520, 568, 569, 570,  
572, 573, 585, 588, 591,  
592, 611, 648.  
Ruff u. Albert 355.  
Ruff u. Eisner 363.  
Ruff u. Geisel 174, 219, 351,  
424.  
Ruff u. Graf 265.  
Ruff u. Plato 273, 362, 453,  
556.  
Rumine 78.  
Ruß, F. 115, 480.  
Russel 72.  
Rutherford 380, 701, 702,  
704, 707, 709.  
Rydberg 701, 702.
- Sabatier** 625.  
Sabatier u. Senderens 322.  
Sackur 598.  
Sainte-Claire Deville 476.  
Salzer 250.  
Sand, J. 632.  
Schaefer, K. 104.  
Schaffner u. Helbig 449.  
Scheele 5, 152, 184, 226,  
246, 260, 469, 533.  
Schenck, R. 147, 173, 174,  
230, 233, 234, 239, 559.  
Schiff 255, 300.  
Schlenk, W., u. Weichsel-  
felder, Th. 133.  
Schlippe 274, 275.  
Schmidt, G. C. 688.  
Schmidt, F. W. 266.  
Schoeller, W. R. 567.  
Schönbein 77, 659.  
Schönherr 126, 128.  
Schrötter 232.  
Schulze 274.  
Schützenberger 167.  
Schwarz, Berthold 655.  
Schwarz, R. 349.  
Schweitzer 530.  
Scott 181.  
Sefström 568.  
Seger 487.  
Sem, M. 595.  
Serpek 91, 480.  
Sidot 512, 689.  
Sieberg, E. 259.  
Siemens 79, 514.  
Siemens-Martin 607.  
Siemens u. Halske 571.
- Sieverts, A. 36, 644.  
Sieverts, A., u. Loeßner, F.  
252.  
Skita 644.  
Smith u. Holmes 142.  
Smithells 229, 313.  
Soddy 695.  
Solvay, Ernest 433, 434,  
458.  
Sommer, F. 135, 138, 176.  
Sommer, F. u. Pinkas, H.  
134.  
Soret 77.  
Spring, W. 263.  
Staedel 72.  
Stahl 5.  
Stähler, A. 363, 370, 408.  
Stark, Johannes 712.  
Stas 408, 700, 708.  
Staudemeyer 181, 183.  
Stavenhagen 260.  
Stefan-Boltzmann 445, 496.  
Steinheil 500.  
Steinmetz, H. 475.  
Stephanides, M. 655.  
Stevenson 288.  
Stock, A. 227, 232, 233,  
239, 253, 255, 275, 319,  
355, 356, 358, 370, 371.  
Stock, A., u. Guttman 270.  
Stock, A., u. Hofmann 254.  
Stock, A., u. Kuß, E. 320.  
Stock, A., u. Schrader, H.  
233.  
Stock, A., u. Wrede 275.  
Stokes 254.  
Stollé, R. 133, 135.  
Stromeyer u. Hermann 513.  
Strutt 86.  
Sven Odén 142.
- Tafel** 130.  
Tammann 65, 250, 376.  
Tanatar 134, 135, 475.  
Taylor 317.  
Tennant 635.  
Thénard 72, 628.  
Thiel 505.  
Thiel, A., u. Strohecker, R.  
299.  
Thiele, J. 122, 132, 134,  
135, 136, 264, 675.  
Thomas 607.  
Thoms, H. 350.  
Thomson 531.  
Thorpe u. Tutton 243.
- Tiede, E. 86.  
Traube, M. 71, 76, 77.  
Traube, W. 83, 173, 176,  
400, 576, 577.  
Traube, W., u. Passarge, W.  
337.  
Trauzl 557, 664.  
Travers 34.  
Trillat, A. 464.  
Trommer 529.  
Troost u. Deville 227.  
v. Tschirnhausen 487.  
Tschugajew 627, 683.  
Tubandt, C. 626.  
Turnbull 620.  
Tyndall 58.
- Uhlenhuth** 131.  
Urbain 498, 500, 502.  
Urbain u. Lacombe 475,  
502.  
Usher u. Travers 264.
- Vanino, L.** 103, 263, 462,  
549, 567.  
Vanino, L., u. Wäntig, P.  
462.  
Vauquelin 167.  
Verneuil 39, 480.  
Vieille 659.  
Vigouroux 351.  
Voegelen 360.  
Volhard 316, 535, 544.  
Volta 377, 422.  
Vorländer 203.  
Vournasos, A. C. 268, 310,  
399.  
de Vries 60.
- Wackenroder** 170, 171.  
Waegner 503.  
Wagener 545.  
Walden 150, 265.  
Walther, Johannes 2, 288.  
Ward 156.  
v. Wartenberg, H. 49, 79,  
322.  
Weber, H. F. 375.  
Wedding 601.  
Wedekind, E. 365, 448.  
Weigert, F. 82.  
Weinhold 20.  
Weinland, R. F. 220, 264,  
273, 576, 597, 615, 617.  
Weintraub, E. 367.  
v. Weimarn, P. 147.



- |   |  |                                |
|---|--|--------------------------------|
| Weißbach 359.   | Wilke-Dörfurt 438.   | Wöhler, L., u. Martin, F. 665. |
| Weiß, L. 586.   | Will, W. 655.  | Wolf, Ludwig 233.              |
| Weiß, L., u. Neumann 364.                                   | Williamson 620.  | Wolf, M. 71.                   |
| Weitz, E. 551.  | Willson, 452, 701, 707.  | Wolffenstein 72, 75.           |
| Weldon 184, 433, 596, 597.                                  | Willstätter 77, 230, 243.  | Wollaston 635.                 |
| Wells u. Wheeler 411, 440.                                  | Winkler, Clemens 153, 359, 393.  | Wood 566.                      |
| Werner, Alfred 333, 393, 518, 575, 582, 632, 634, 675, 684. | Wislicenus, H. 479.  | Wurtz 241.                     |
| Widmannstätten 601.   | Wislicenus, W. 135.  | Wüst u. Borchers 601.          |
| Wiede, O. F. 580.   | Wohl, A. 197.  | <b>Zeeman</b> 381.             |
| Wieland, H. 644.  | Wöhler, L. 137, 185, 314, 315, 333, 452, 476, 498, 541, 574, 612, 639, 640, 645, 663, 666. | Graf v. Zeppelin 35.           |
| Wiesler u. Warschauer 250.                                  |  | Ziervogel 537.                 |
|   |  | Zorn 122.                      |
|   |  | Zsigmondy 548.                 |

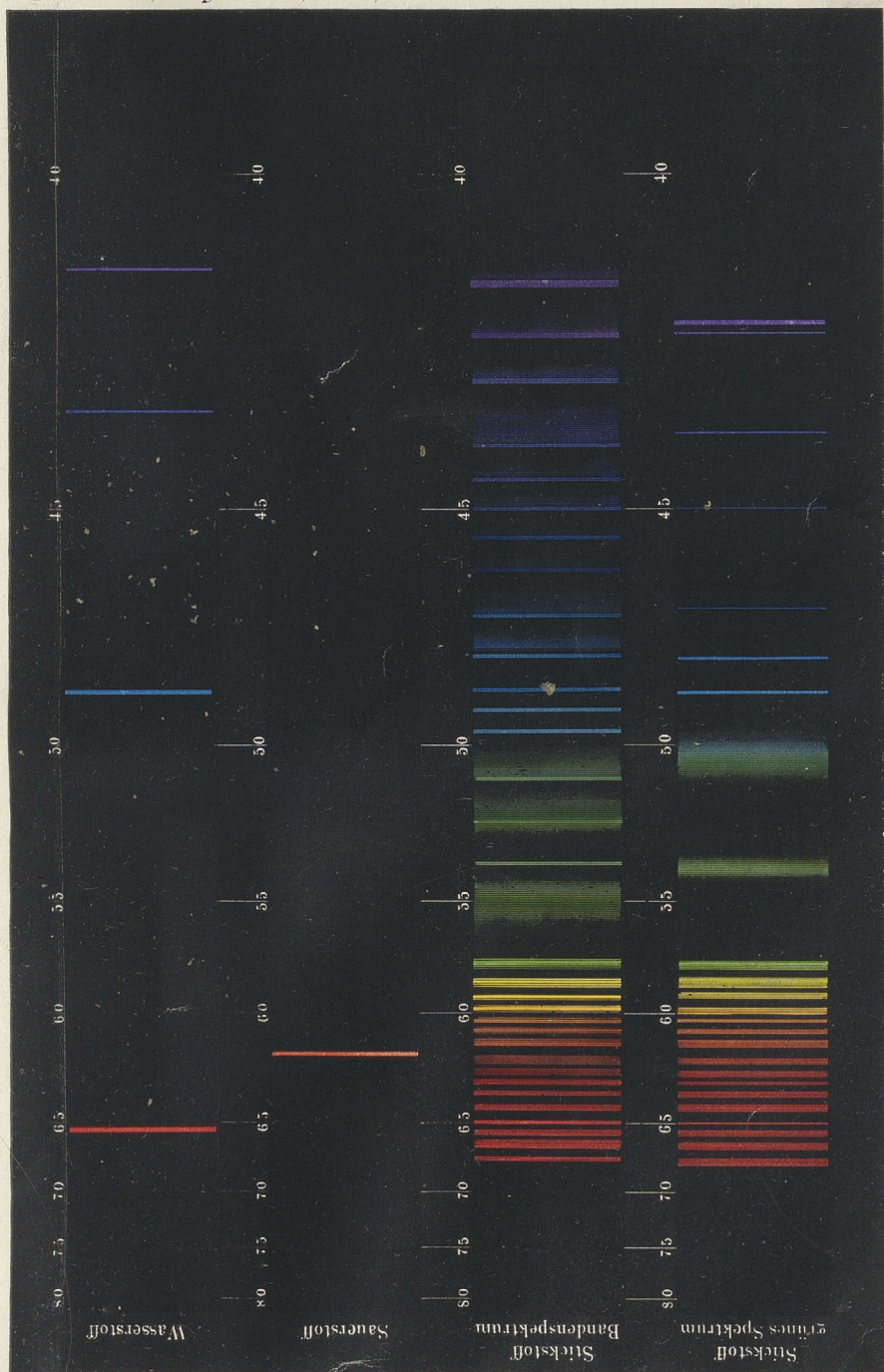




# Spektra der Hauptgase.

K. A. Hofmann, Anorgan. Chemie, 2. Aufl., S. 38.

Tafel I.



Nach H. Erdmann.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.





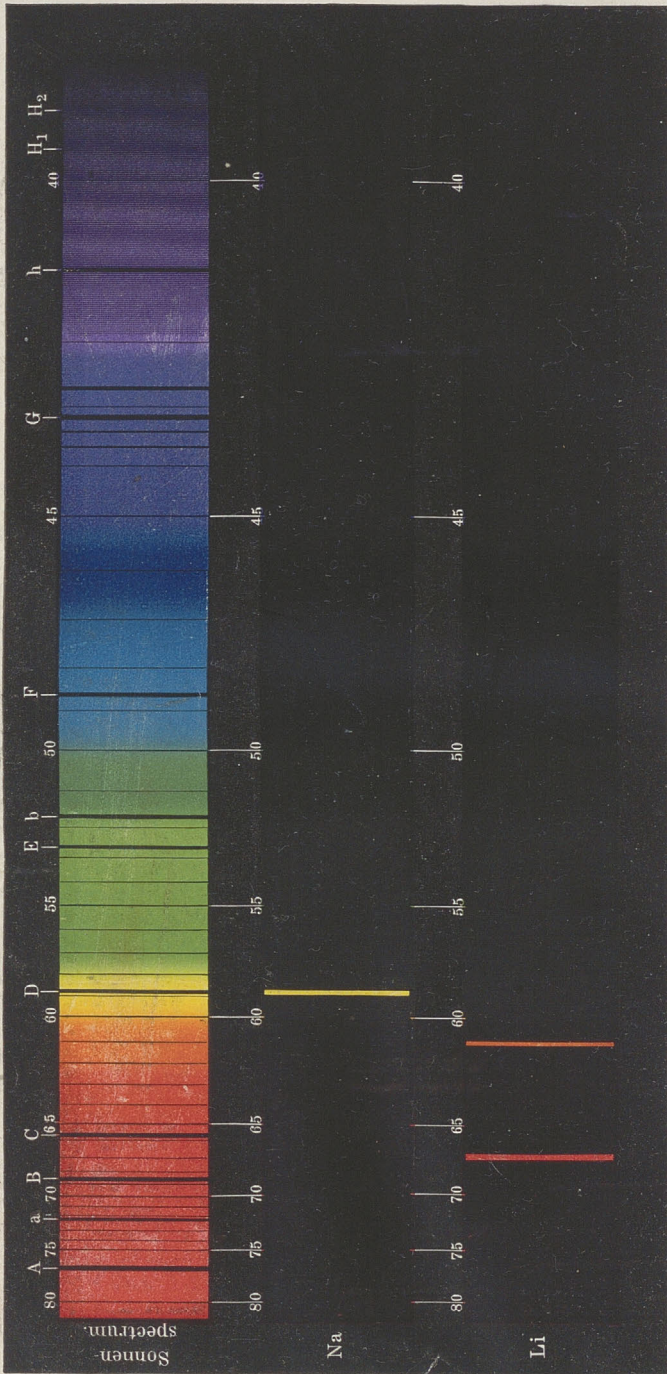






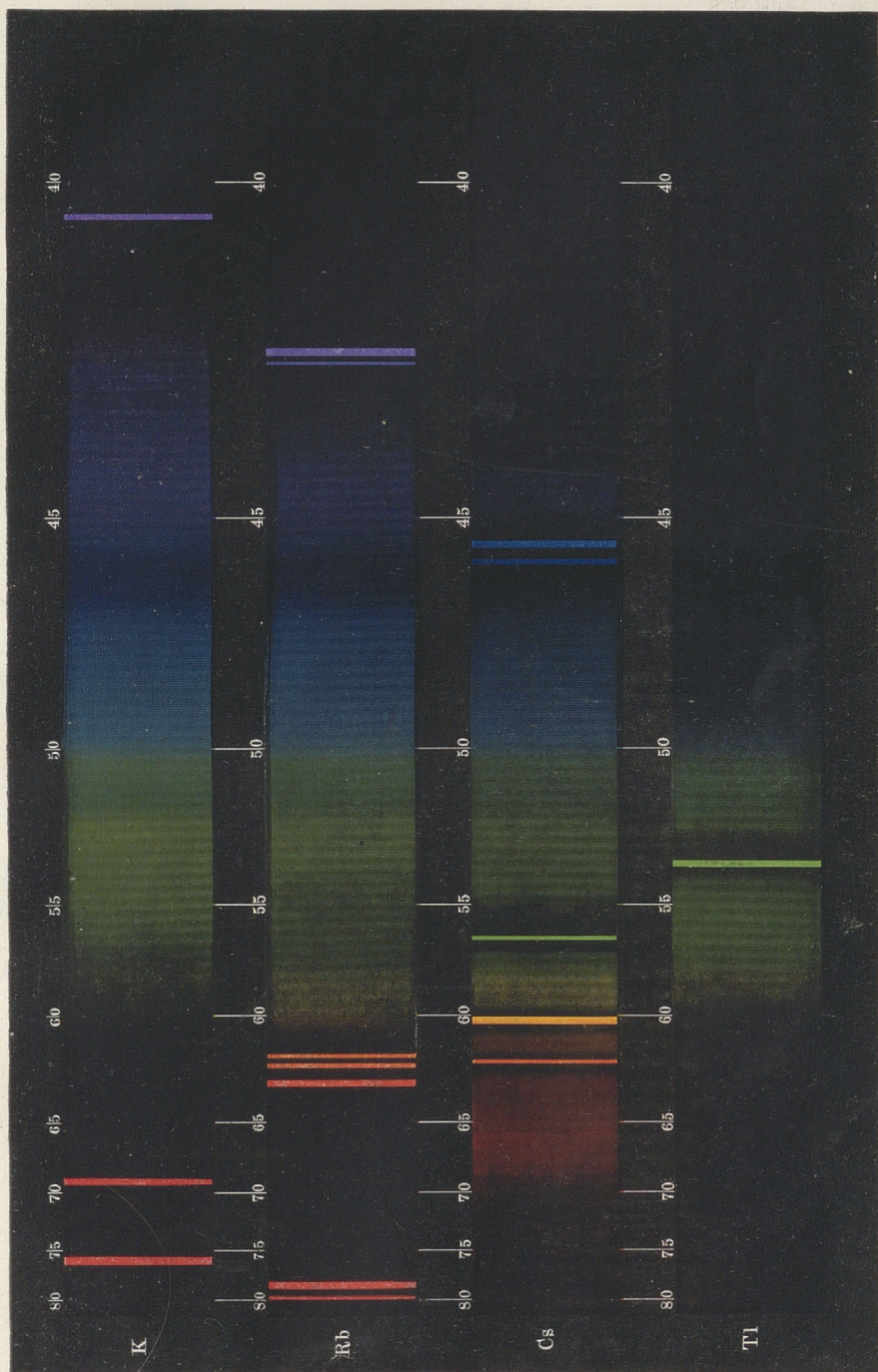
# Spektra der Alkalimetalle, der

K. A. Hofmann, Anorgan. Chemie, 2. Aufl., S. 394 ff.



Nach H. Erdmann.











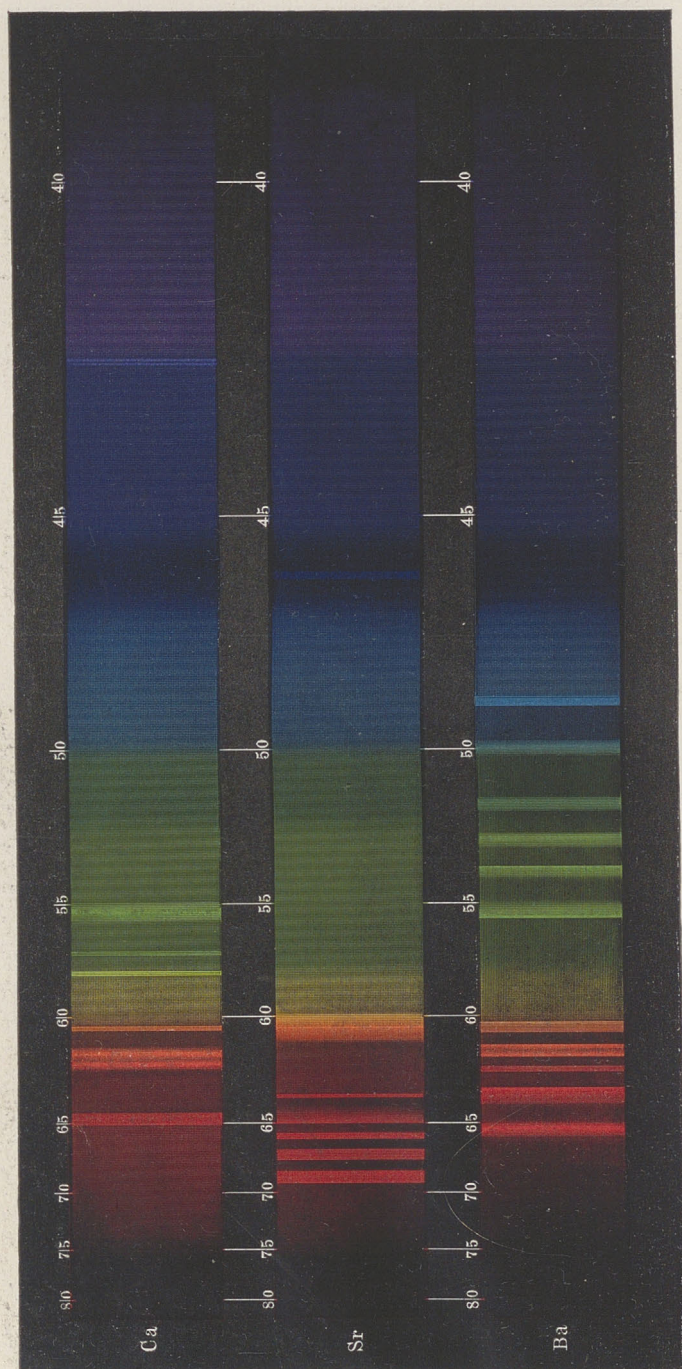




# Spektra der Erdalkalimetalle.

K. A. Hofmann, Anorgan. Chemie, 2. Aufl., S. 467 ff.

Tafel III.



Nach H. Erdmann.

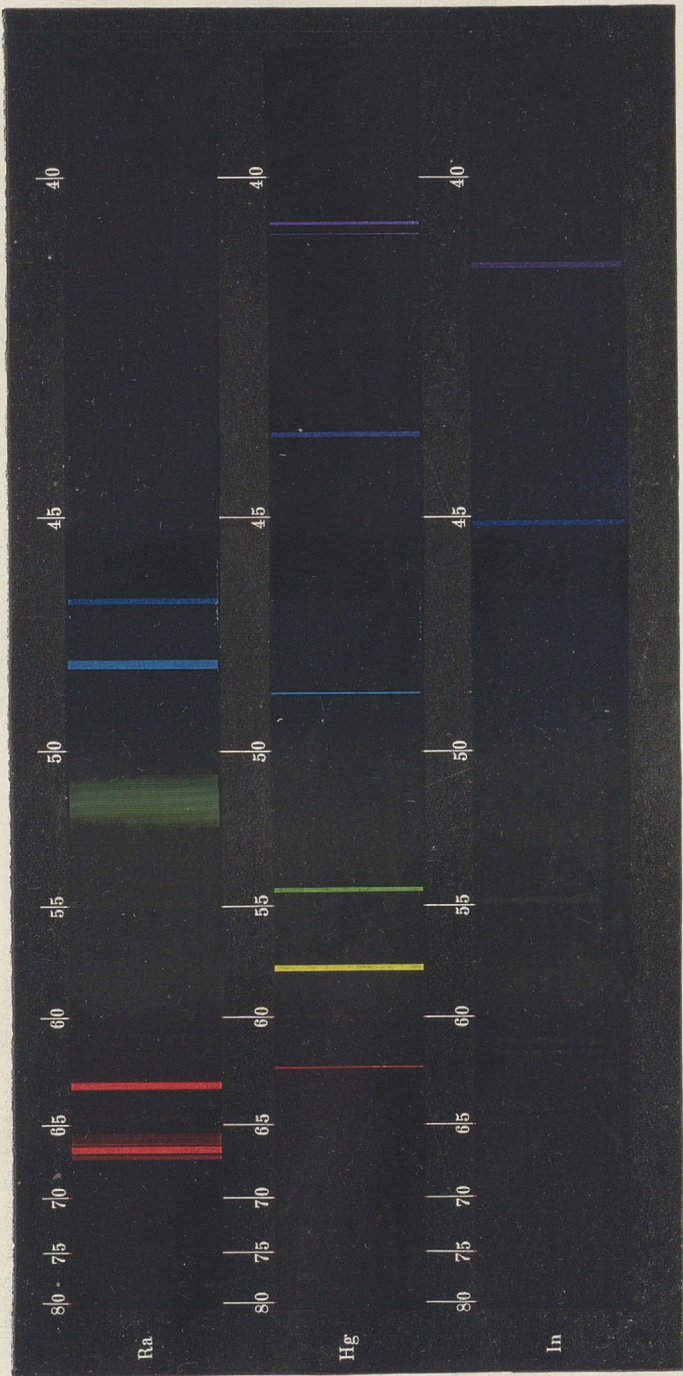
Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.



Spektra von Radium, Quecksilber, Iridium.

K. A. Hofmann, Anorgan. Chemie, 2. Aufl., S. 514 ff.

Tafel IV.



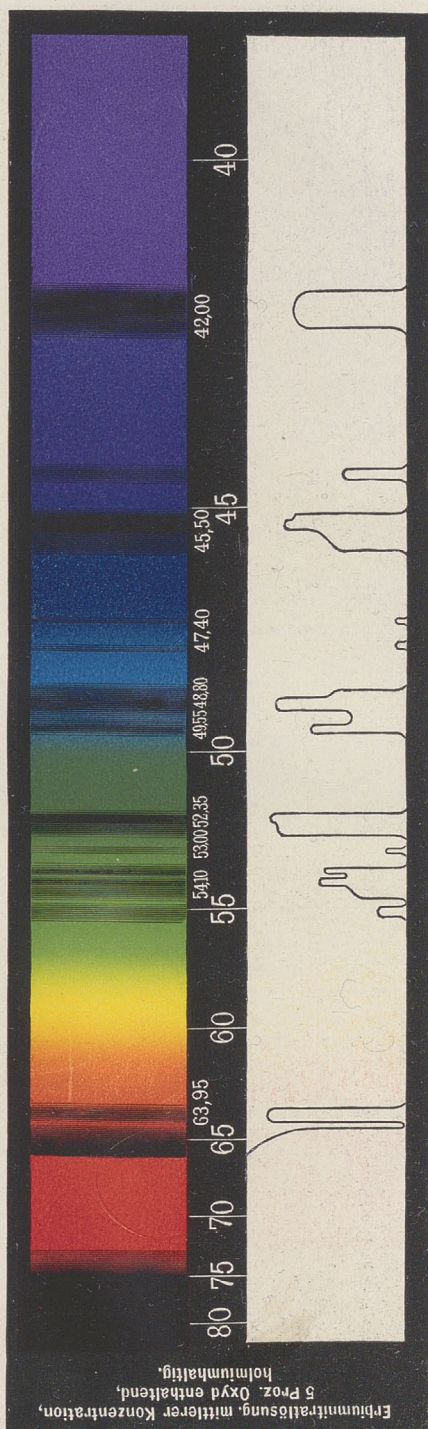
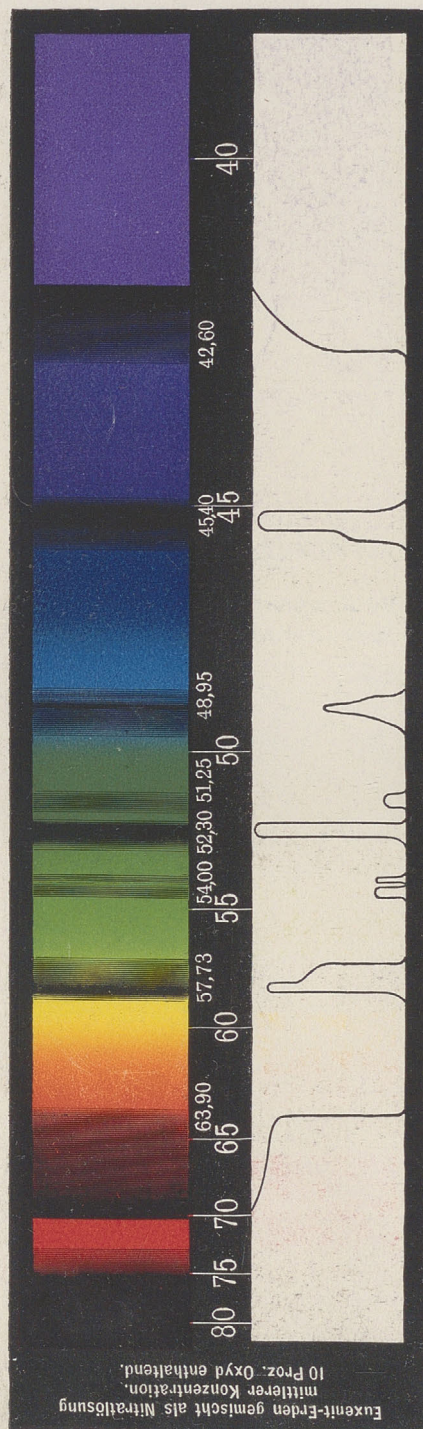




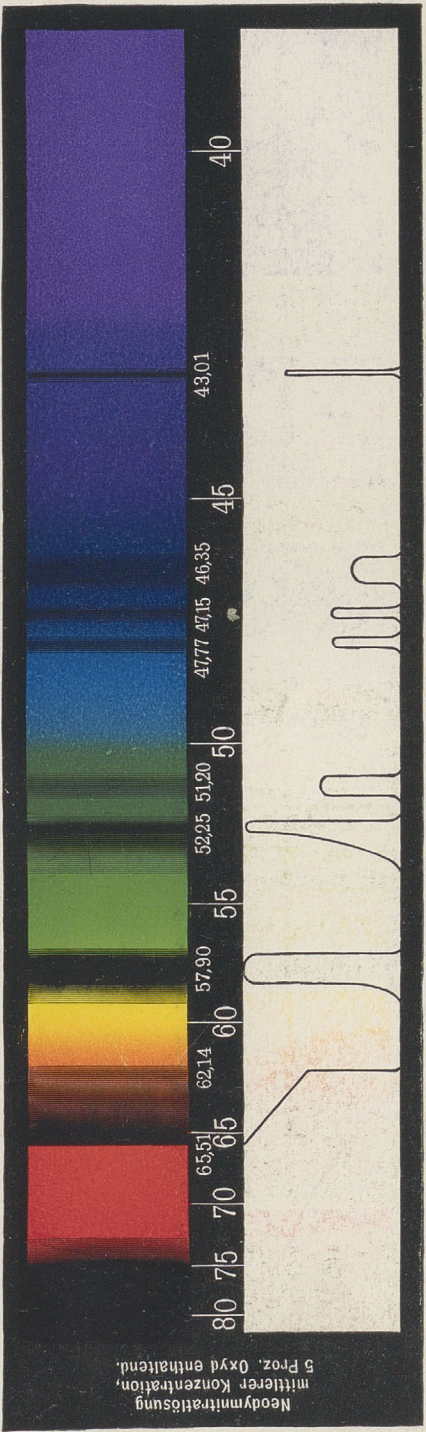
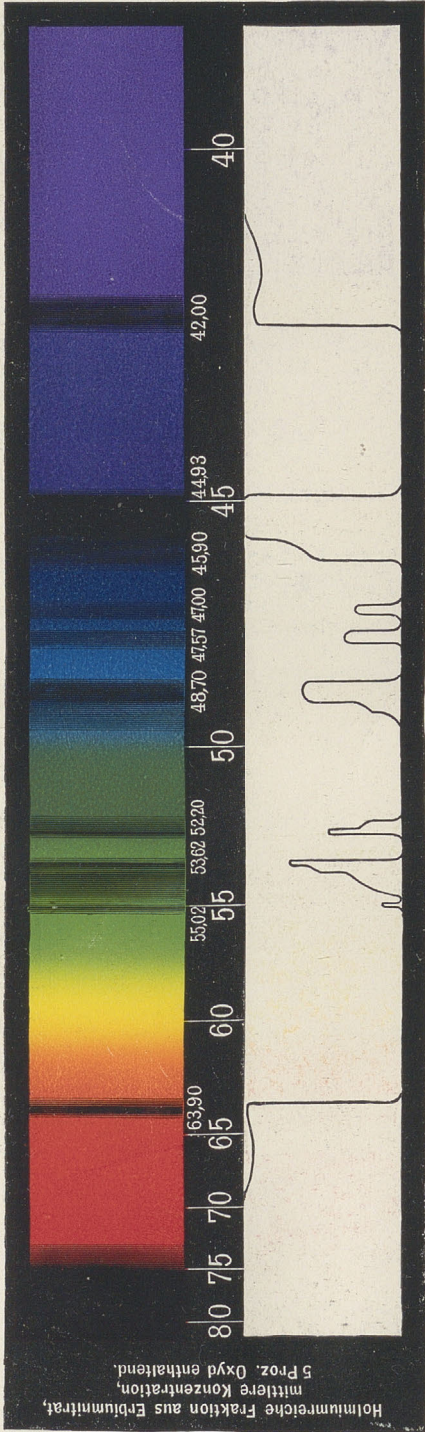
















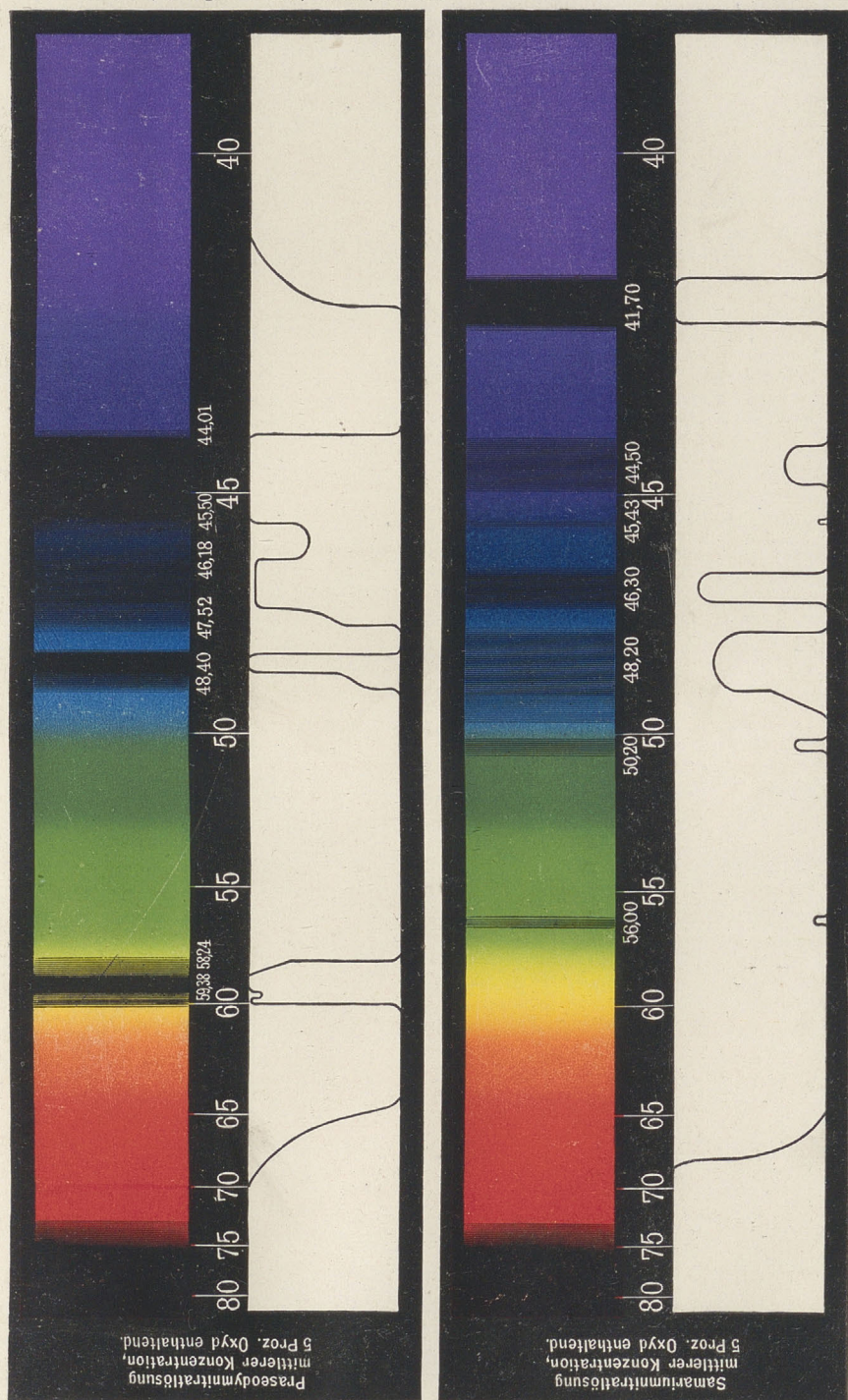
Stadl-  
bäckerei  
Eibling



# Absorptions-Spektra der Edelerden.

K. A. Hofmann, Anorgan. Chemie, 2. Aufl., S. 500 ff.

Tafel VI.



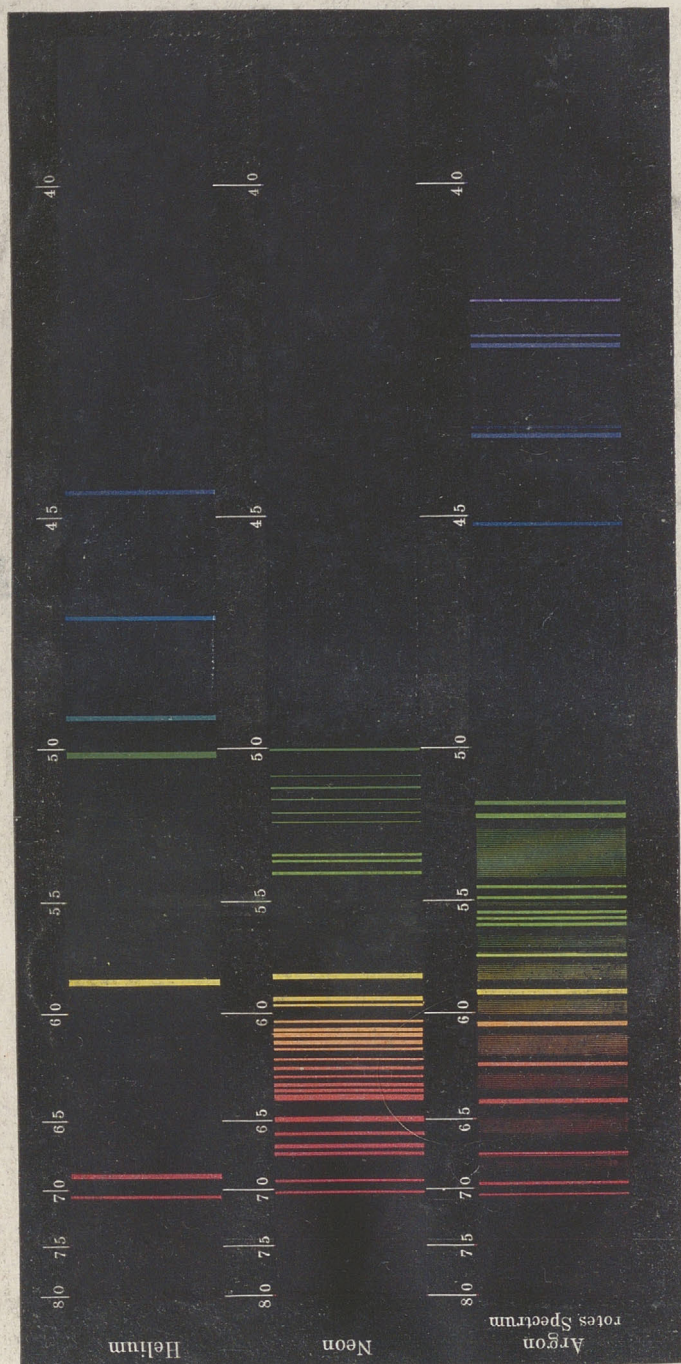






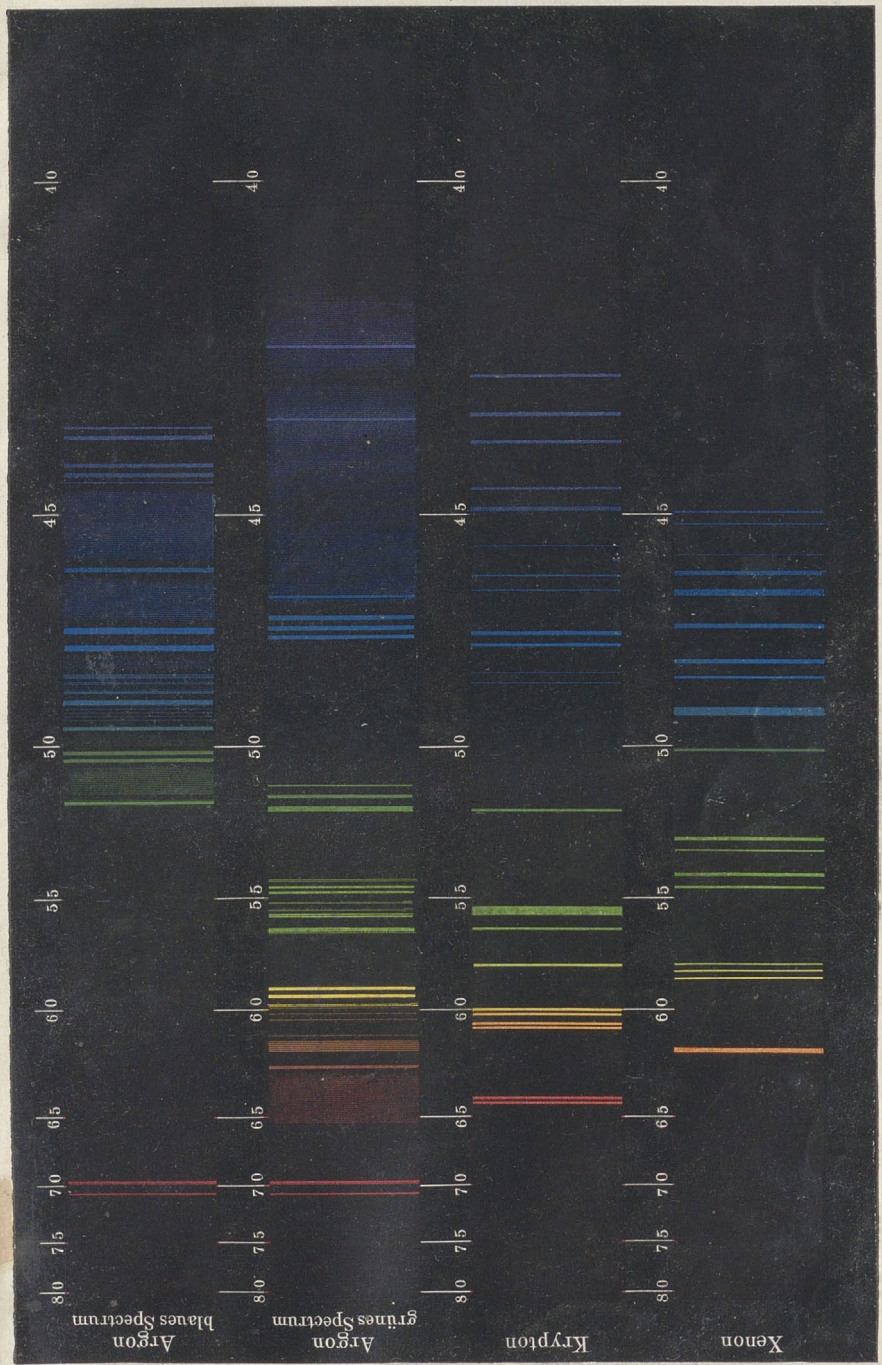






Nach H. Erdmann.



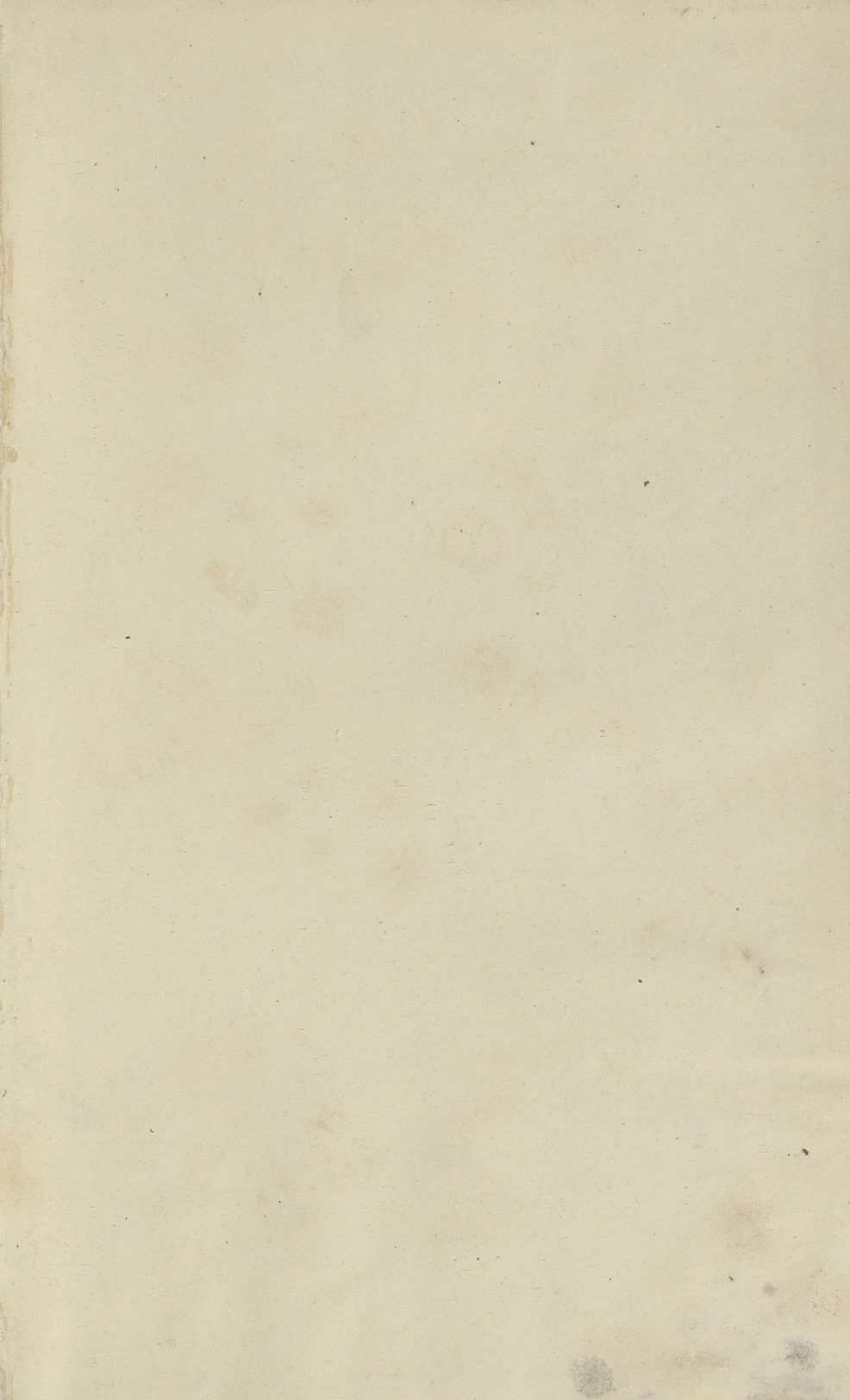




68/69  
/













ROTANOX  
oczyszczanie  
sierpień 2008



**KD.1749**  
**nr inw. 2458**